

SÉRIE A, n° 3797

N° D'ORDRE :

4648

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LÉONE MIGINIAC née GROIZELEAU

1^{re} THÈSE. — NOUVELLES RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES
ORGANOMÉTALLIQUES SOLVATÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le février 1962 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST.....	<i>Président.</i>
NORMANT.....	} <i>Examineurs.</i>
KIRRMANN.....	
BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1962

SÉRIE A, n° 3797

N° D'ORDRE :

4648

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LÉONE MIGINIAC née GROIZELEAU

- 1^{re} THÈSE. — NOUVELLES RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES
ORGANOMÉTALLIQUES SOLVATÉS.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le février 1962 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST.....	<i>Président.</i>
NORMANT.....	} <i>Examineurs.</i>
KIRRMANN.....	
BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	AMIEL	T	Chimie des Solides.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUDR	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
EPHROSSI	T	Génétique.	BREL	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	NORM	T	Synthèse organique générale.
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	DÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGÉ	T	Statistiques mathém.
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE GUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	PISOT	T	Calcul des probabilités.
PONCIN	T	Mécanique générale.	E. ROCH	T	Géologie.



PROFESSEURS (*suite*)

SCHATZMAN	T	Astrophysique.	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psychophysiologie.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	FRIEDEL	Physique des solides (Orsay).
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	M. JULIA	Chimie organ. structurale.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
RIZET	T	Génétique (Orsay).	MAGAT	Physico-chimie des rayonnements.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay)
SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BRUSSET		Chimie minérale.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	LEMEGE	T Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)	M. CHATELET	T Chimie (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	JEAN	Physique (Orsay).
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.	MATTLER	T Physique (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	L. MICHEL	Physique théor. (Orsay)
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BERGERARD	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BERTEIN	Electronique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et mécanique physique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	FRANC	Biol. animale (P.C.B.).
OLMER	T	Energétique générale.	SCINELL	Botanique tropicale (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	STOLKOWSKI	Biol. animale (P.C.B.).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.	BAUDOIN	Biologie.
BROSSEL	T	Physique atomique.	BEAUMONT	Biologie animale.
BUSER		Biologie animale (P.C.B.)	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.)	BOURREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CASTANG	T	Physique (Orsay).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.	DURAND-DELGA	Géologie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).	FRÉON	Chimie organique (Orsay)
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.)	TORTRAT	Calcul des probabilités.
PULLMANN		Chimie théorique.	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).	MAGNAN	T Physique (P.C.B.).
TONNELAT		Biologie physico-chim.	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
VILLE	T	Econométrie.	M ^{lle} FOURCROY	Biol. végétale (S.P.C.N.)
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
DODE	T	Chimie (Orsay).	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{me} FOURÈS-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
GUINOCHE	T	Biol. végét. (Orsay).	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T Microbiologie.
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérimentale.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	BROCHARD	T Physiologie P.C.B. (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD	T	Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).		
BRICARD	T	Météorologie.		

Secrétaire Général R. POULLAIN

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. PRÉVOST

*Expression de très respectueuse
reconnaissance.*

Je désire exprimer à M. le Professeur Ch. Prévost, qui a inspiré et dirigé ce travail, ma profonde gratitude pour les conseils si précieux qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

Je remercie vivement M. le Professeur H. Normant qui a suivi mes travaux avec un intérêt constant et bienveillant.

Que Mlle Chauvelier, Maître de Conférences Adjoint, et mes camarades de laboratoire trouvent ici mes chaleureux remerciements pour l'aide amicale et efficace qu'ils m'ont toujours apportée.

Enfin, je tiens à témoigner ma reconnaissance au Centre de la Recherche Scientifique qui m'a donné les moyens matériels d'effectuer ce travail, et à M. Dorme, à l'obligeance duquel je dois toutes les analyses élémentaires.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER. — Préparation des halogénures α -acétyléniques et α -éthyléniques.

CHAPITRE II. — Purification des solvants. Réactions secondaires éventuelles.

CHAPITRE III. — Quelques réactions des organoaluminiques saturés et non saturés.

I. — Organoaluminiques saturés.

II. — Organoaluminiques non saturés.

CHAPITRE IV. — Influence du solvant dans la préparation et les réactions des organométalliques, particulièrement dans le cas des dérivés α -acétyléniques et α -éthyléniques.

« Basicité » des solvants.

Étude de l'influence des solvants suivants :

I. — Tétrahydrofuranne.

II. — Tétrahydropyranne.

III. — γ -dihydropyranne.

IV. — Furanne.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

NOUVELLES RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES ORGANO-MÉTALLIQUES SOLVATÉS (*)

Par LÉONE MIGINIAC-GROIZELEAU

INTRODUCTION

La découverte, par Prévost et Gaudemar ⁽¹⁾ des aluminiques mixtes non saturés, préparés dans les mêmes conditions que les réactifs de Grignard et conduisant facilement à des alcools par action des dérivés carbonylés, nous a incitée à poursuivre l'étude des organoaluminiques solvatés.

Nous avons tout d'abord étudié le comportement des organoaluminiques saturés, solvatés par l'éther ou le tétrahydrofuranne, vis-à-vis des dérivés carbonylés, puis l'action des bromures d'allyl-aluminium et de propargyl-aluminium préparés dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, sur les quinones, l'orthoformiate d'éthyle, les composés à hydrogène mobile (comme l'aniline), l'éther-oxyde d'éthyle α - β -dibromé, les nitriles, l'oxyde d'éthylène...

Les résultats de ces expériences, ainsi que ceux obtenus par Gaudemar ⁽²⁾, nous ont amenée à constater les deux faits suivants :

1° Le remplacement du magnésium par l'aluminium facilite en général l'action des dérivés oxygénés et en particulier celle des dérivés carbonylés, sauf dans le cas des aluminiques saturés.

2° Les aluminiques sont peu réactifs vis-à-vis des dérivés halogénés : ils n'agissent que sur des composés à halogène très mobile comme les éthers chlorométhyliques et les éther-oxydes α - β -dibromés. On n'observe avec eux ni réaction de Würtz concurrente lors de la

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le février 1962 devant la Commission d'examen.

(1) Ch. PRÉVOST et M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1954, **239**, 282.

(2) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 1956, **43**, 161.

préparation du bromure d'allyl-aluminium ou de bromure de propargyl-aluminium, ni réaction de Würtz ultérieure. De plus, dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, l'aluminium n'est pas attaqué par un bromure saturé ou un chlorure α -éthylénique (ou α -acétylénique).

Cette réactivité, faible vis-à-vis des dérivés halogénés, et au contraire notable vis-à-vis des dérivés carbonylés, fait des aluminiques, comparativement aux magnésiens, des réactifs de choix en série propargylique et surtout en série allylique. En effet, les halogénures allyliques donnent facilement des produits de doublement, par le magnésium, dans l'éther, et la préparation des magnésiens correspondants ne peut se faire qu'en observant des conditions très strictes quant à la température, l'agitation et la dilution des réactifs ⁽³⁾.

Nous avons alors pensé qu'il serait intéressant, au point de vue théorique et au point de vue pratique, partant d'un halogénure donné et d'un métal donné (magnésium ou aluminium), d'obtenir à volonté, ou bien d'excellents rendements en dérivé métallique (et par suite des condensations rémunératrices avec les dérivés carbonylés, puisque l'inertie des organométalliques vis-à-vis des dérivés halogénés ne semble pas entraver leur addition aux dérivés carbonylés), ou bien une réaction de Würtz (concurrente ou consécutive) prépondérante. Pour atteindre ce but, nous avons étudié l'influence du solvant dans la préparation et les réactions des organométalliques.

Cette influence est assez mal connue. Les travaux de Normant ⁽⁴⁾ ont montré que les halogénures vinyliques, composés à halogène peu mobile, n'attaquent le magnésium qu'au sein d'un solvant basique comme le tétrahydrofuranne, et que ce solvant convient moins bien pour les dérivés halogénés saturés et les composés à halogène mobile en général. Il est établi qu'un solvant basique comme la pyridine retarde l'action d'un magnésien saturé sur une cétone, tandis qu'un solvant peu basique rend cette action rapide ⁽⁵⁾.

En série allylique, Young ⁽³⁾ a constaté, sans donner d'explication, que le doublement était plus prononcé dans l'éther-oxyde de butyle que dans l'éther ; or, l'oxyde de butyle est considéré comme légèrement plus basique que l'éther ⁽⁶⁾.

Enfin, Gaudemar ⁽²⁾ a constaté que si le magnésien du bromure de propargyle se fait avec de bons rendements dans l'éther, il n'en est plus de même dans le tétrahydrofuranne où l'on observe uniquement une réaction de Würtz.

⁽³⁾ W. G. YOUNG, N. PRATER et S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4908.

⁽⁴⁾ H. NORMANT, *C. R.*, 1954, **239**, 1510.

⁽⁵⁾ R. N. LEWIS et J. R. WHRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1953.

⁽⁶⁾ R. HAMELIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 915.

Nous avons donc cherché à préciser dans quelle mesure intervenait la « basicité » du solvant dans l'action des halogénures α -acétyléniques et α -éthyléniques sur un métal. Pratiquement, nous sommes arrivés aux constatations suivantes :

1° Le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne favorisent les réactions de Würtz concurrente et consécutive, lorsque le métal est le magnésium. Dans cette partie de nos recherches, nous avons étudié le mécanisme de la duplication par le magnésium des bromures α -acétyléniques.

2° Dans le γ -dihydropyranne, dont l'emploi comme solvant n'a été envisagé jusque-là que pour la préparation du chlorure de phénylmagnésium (⁷), la réaction de Würtz concurrente est limitée, mais la réaction de Würtz consécutive reste facile, dans le cas du magnésium. On peut ainsi obtenir de bons rendements en produits de condensation avec les dérivés carbonylés.

3° Le furanne, excepté un essai infructueux de Ramsden (⁷) pour la préparation des organomagnésiens vinyliques, n'avait jamais été utilisé comme solvant dans la préparation des organométalliques. Nous avons constaté, d'une part, qu'il supprimait pratiquement les réactions de Würtz concurrente et ultérieure dans le cas du magnésium, et d'autre part qu'il permettait d'obtenir très facilement d'excellents rendements en alcools, en l'utilisant dans une réaction du type « Saytzeff ». De plus, lorsque l'halogénure est trop peu réactif, nous avons obtenu, dans le cas de l'aluminium, la réduction duplicative de la cétone, avec de bons rendements.

Tels sont les principaux résultats dont le présent travail donnera le détail.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des halogénures α -acétyléniques et α -éthyléniques.

Notre travail a nécessité la préparation d'halogénures α -éthyléniques et α -acétyléniques. Nous avons utilisé principalement des bromures et fait appel, dans quelques cas seulement, à des chlorures et à des iodures.

(⁷) H. E. RAMSDEN, A. E. BALINT, W. R. WHITFORD, J. J. WALBURN et O. CSERR, *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 1202.

I. — Préparation des bromures α -acétyléniques.

La littérature mentionne un certain nombre de bromures α -acétyléniques du type $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CHBr} - \text{R}$ ⁽²⁾ ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾. Dans notre travail, les bromures α -acétyléniques sont obtenus par éthérification de l'alcool correspondant au moyen du tribromure de phosphore. Nous avons donc préparé d'abord quelques alcools α -acétyléniques.

Alcools α -acétyléniques. — Propyne-1 ol-3 $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CHOH} - \text{R}$. — Ce produit est commercial. Le produit technique sommairement séché sur sulfate de sodium et non redistillé convient pour la préparation du bromure : en effet, les rendements sont pratiquement les mêmes, en employant l'alcool pur ou l'alcool technique, et une distillation comportant des risques d'explosion est ainsi évitée.

Butyne-1 ol-3. — Cet alcool a été obtenu par différents auteurs ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾. Après avoir essayé diverses méthodes : condensation de l'acétylène sur les dérivés carbonylés en présence de potasse anhydre ⁽¹⁸⁾, action du monomagnésien de l'acétylène sur les dérivés carbonylés ⁽¹⁹⁾..., nous avons retenu la méthode de Campbell ⁽¹³⁾ (action de l'acétaldéhyde sur l'acétylure de sodium, au sein de l'ammoniac liquide) car, bien qu'ayant des rendements médiocres, elle est susceptible de fournir des quantités notables d'alcool en une seule manipulation.

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{CH}$. — $E = 107^\circ$; $n_D^{20} = 1,4265$; $d_4^{20} = 0,894$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 20,13$. $\text{RM}_{\text{th}} = 20,19$.

Spectre infra-rouge : $3\,300\text{ cm}^{-1}$ (large bande $-\text{OH}$), $2\,120\text{ cm}^{-1}$, $1\,700\text{ cm}^{-1}$, 860 cm^{-1} ⁽²³⁾ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$).

Rendement : 20 p. 100.

⁽⁸⁾ A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 698.

⁽⁹⁾ H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2696.

⁽¹⁰⁾ J. H. WOTIZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 693.

⁽¹¹⁾ R. LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 993.

⁽¹²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE, *C. A.*, 1940, **34**, 4392.

⁽¹³⁾ E. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.

⁽¹⁴⁾ G. F. HENNION et W. S. MURRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1220.

⁽¹⁵⁾ P. SÉGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **11**, 948.

⁽¹⁶⁾ H. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 354.

⁽¹⁷⁾ I. N. NAZAROV, I. L. KOTLYAREVSKII et V. F. RYABCHENKO, *C. A.*, 1955, **49**, 927.

⁽¹⁸⁾ G. VAVON, R. DULOU et N. LOZACH, *Manip. de Chimie Organique*, édition 1946.

⁽¹⁹⁾ E. R. JONES, L. SKATTEBOL et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4765.

Pentyne-1, ol-3. — Cet alcool a été décrit par différents auteurs ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾ ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾. Nous avons choisi pour sa préparation le même mode opératoire que celui utilisé pour le butyne-1 ol-3.

$E = 124^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4327$; $d_4^{20} = 0,886$. $RM_{exp} = 24,62$. $RM_{th} = 24,81$.

Spectre infra-rouge : $3\,300\text{ cm}^{-1}$ (large bande — OH), $2\,120\text{ cm}^{-1}$, $1\,680\text{ cm}^{-1}$, $1\,855\text{ cm}^{-1}$ ⁽²³⁾ (— C $\equiv$ CH).

Rendement : 25-30 p. 100.

Bromures α -acétyléniques. — Bromure de propargyle CH $\equiv$ C — CH₂Br. — Nous avons préparé selon la méthode décrite par Kirmann ⁽⁸⁾ : éthérification de l'alcool propargylique par le tribromure de phosphore, en présence de pyridine.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon à trois tubulures de 2 litres, muni d'un agitateur central à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 600 g (2 moles + 10 p. 100) de tribromure de phosphore et quelques gouttes de pyridine. 336 g (6 mol. g) d'alcool sont alors ajoutés goutte à goutte, en une demi-heure environ, tandis que la température du mélange réactionnel est maintenue aux environs de 55°C au moyen d'un bain d'eau glacée.

La première distillation est effectuée directement dans le ballon dans lequel la réaction s'est déroulée. Le bromure distille à 42°C sous une pression de 180 mm de mercure. La rectification est effectuée sous pression ordinaire.

CH $\equiv$ C — CH₂Br. — $E = 82^{\circ}\text{-}83^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4937$; $d_4^{20} = 1,588$. $RM_{exp} = 21,81$. $RM_{th} = 21,82$.

Spectre infra-rouge : $3\,250\text{ cm}^{-1}$, $2\,120\text{ cm}^{-1}$, 870 cm^{-1} (— C $\equiv$ CH).

Le rendement est variable d'une préparation à l'autre et est, en moyenne, de 60 p. 100 en produit redistillé.

Bromo-3 butyne-1 CH₃ — CHBr — C $\equiv$ CH. — Ce bromure a déjà été préparé par Gaudemar ⁽²⁾, mais nous avons préféré employer la méthode ci-dessous pour nous le procurer.

MODE OPÉRATOIRE ⁽²²⁾. — Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un agitateur central à joint de mercure, d'une ampoule à

⁽²⁰⁾ R. LESPIEAU, *C. R.*, 1911, **152**, 879.

⁽²¹⁾ F. C. MCGREW et R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1498.

⁽²²⁾ M. BERTRAND, *Thèse (Marseille)*, 1959.

⁽²³⁾ J. H. WOTIZ et F. A. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5055.

brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre, 300 g de tribromure de phosphore (1 mol.g + 10 p. 100), quelques cristaux d'hydroquinone, quelques gouttes de pyridine (séchée au préalable sur potasse) et 120 cm³ d'éther anhydre sont introduits. Le ballon est plongé dans un mélange réfrigérant. 210 g (3 mol.g) de butyne-1 ol-3 (rendu soigneusement anhydre), contenant 8 p. 100 de pyridine et 30 cm³ d'éther anhydre sont alors ajoutés. La vitesse d'addition est réglée de façon que la température se maintienne entre 2° et 5° C. Il ne doit pas se produire de dégagement d'acide bromhydrique.

L'addition terminée, on abandonne à la température ambiante (une élévation de température pouvant atteindre 35° C est souvent observée) ; la réaction se termine en 2 ou 3 heures.

Le contenu du ballon se sépare en deux couches. La couche supérieure, séparée par décantation, est lavée à l'eau glacée saturée de chlorure de sodium. La couche inférieure est additionnée d'eau glacée, puis extraite à l'éther. Les solutions étherées sont réunies et lavées plusieurs fois à l'eau glacée (il vaut mieux ne pas laver avec une solution de bicarbonate de sodium, à cause de la présence d'ester phosphorique acide qui provoque la formation d'une émulsion difficile à casser). Après séchage sur chlorure de calcium anhydre pulvérisé, l'éther est chassé et le résidu est distillé sous pression réduite. La rectification est effectuée sous pression ordinaire.

$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{CH}$. — $E = 92,5^\circ \text{C}$; $n_D^{20} = 1,4732$; $d_4^{20} = 1,394$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 26,70$. $\text{RM}_{\text{th}} = 26,44$.

Spectre infra-rouge (²³) : 3 250 cm⁻¹, 2 120 cm⁻¹, 1 690 cm⁻¹, 858 cm⁻¹ (—C $\equiv$ CH).

Rendement : 46 p. 100.

Bromo-3 pentyne-1 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{CH}$. — Nous l'avons préparé selon le même mode opératoire que le bromo-3 butyne-1.

$E_{100 \text{ mm}} = 60^\circ \text{C}$. $E = 116^\circ \text{C}$; $n_D^{20} = 1,473$.

Spectre infra-rouge (²³) : 3 250 cm⁻¹, 2 120 cm⁻¹, 1 720 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ (—C $\equiv$ CH).

Rendement : 50 à 55 p. 100.

II. — Préparation des halogénures α -éthyléniques.

Certains halogénures α -éthyléniques utilisés dans nos expériences sont des produits commerciaux : chlorures et bromures d'allyle et de benzyle. Ces produits sont séchés sur chlorure de calcium et redistil-

lés avant leur emploi. Ils ne présentent aucune impureté, du moins décelable par spectrographie infra-rouge. Ceux que nous avons dû préparer ont été obtenus, soit par les méthodes utilisant l'action du trihalogénure de phosphore ou de l'hydracide sur les alcools correspondants : halogénures de cinnamyle ⁽¹⁸⁾ ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾, bromure de crotyle et bromo-3 butène-1 ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾, soit par la méthode d'échange d'halogènes : iodure d'allyle ⁽²⁸⁾.

Ces divers modes opératoires sont classiques et il nous a paru inutile de les décrire en détail.

CHAPITRE II

Purification des solvants.

Réactions secondaires éventuelles.

Purification.

Le tétrahydrofuranne, le tétrahydropyranne, l'éther-oxyde d'éthyle, le γ -dihydropyranne et le furanne, que nous avons utilisés, sont les produits commerciaux, purifiés et desséchés.

Le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne sont tout d'abord déshydratés sur potasse en pastilles, puis distillés.

L'éther-oxyde d'éthyle est distillé sur anhydride phosphorique. Le γ -dihydropyranne est déshydraté sur potasse en pastilles, puis distillé sur sodium.

Enfin, le furanne commercial, stabilisé par de l'hydroquinone, est distillé, soit directement, soit après passage sur potasse en pastilles.

Ces cinq éther-oxydes sont ensuite conservés sur fils de sodium.

Réactions secondaires éventuelles.

Les réactions secondaires envisagées dans ce chapitre sont dues à l'action possible des organométalliques sur des solvants hétérocycliques : les solvants sont aussi susceptibles d'être altérés plus ou moins par des traces d'hydracides.

⁽²⁴⁾ B. GREY, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 1093.

⁽²⁵⁾ CLAISEN et TIETZE, *Ber.*, 1926, **59**, 2344.

⁽²⁶⁾ W. G. YOUNG et LANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2053.

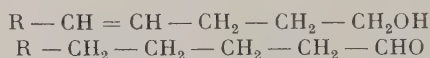
⁽²⁷⁾ W. G. YOUNG et K. J. NOZAKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 311.

⁽²⁸⁾ H. FINKELSTEIN, *Ber.*, 1910, **49**, 1528.

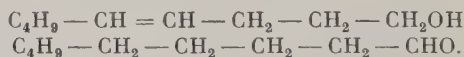
1^o Action des organométalliques. — Il est logique d'envisager la possibilité de l'ouverture des composés hétérocycliques par action des organométalliques, selon un processus analogue à celui de l'action des organomagnésiens sur l'oxyde d'éthylène (²⁹).

Considérons d'abord les organomagnésiens ; dans le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne, nous n'avons jamais constaté de réactions d'ouverture. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats de M. Normant, qui n'a constaté des réactions de ce type que vers 190°, 200° C (³⁰).

Dans nos conditions opératoires, le γ -dihydropyranne ne donne pas de réaction avec les organomagnésiens. Hill et coll. (³¹) ont obtenu, selon la nature de R, l'un ou l'autre ou le mélange des deux produits d'ouverture :



en chauffant à 36° C, pendant 40 heures, un organomagnésien dans le γ -dihydropyranne (rendements = 25 à 30 p. 100). Nous avons chauffé à 45° C, pendant 15 heures, 0,5 molécule de bromure de butyl-magnésium formé au sein du γ -dihydropyranne et nous n'avons obtenu qu'un très faible rendement (environ 7 p. 100) en mélange des deux produits attendus :



Ces mêmes auteurs signalent aussi la coupure des 2,5-diméthylfuranne et homologues, dans des conditions analogues à celles donnant l'ouverture du γ -dihydropyranne, mais nous n'avons jamais décelé de produit résultant de l'action du magnésien sur le furanne, au cours de nos expériences.

Quant aux organoaluminiques, ils ne donnent pas de réactions secondaires avec le solvant : ce résultat était tout à fait prévisible ; en effet, nous verrons plus loin que les aluminiques agissent, difficilement et de façon incomplète, sur l'oxyde d'éthylène, donc *a fortiori* ils n'agiront pas sur des éther-oxydes plus stables.

2^o Action des hydracides à l'état de traces. — Si les traces d'hydracide qui accompagnent souvent les halogénures sont sans effet apparent sur le tétrahydrofuranne, le tétrahydrofuranne et l'éther-oxyde d'éthyle, par contre, nous avons observé dans le cas du

(²⁹) V. GRIGNARD, *C. R.*, 1903, **136**, 1260.

(³⁰) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 728-731.

(³¹) C. M. HILL, G. M. SENTER, L. HAYNES et M. E. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4538.

γ -dihydropyranne la formation d'une petite quantité d'un dimère de ce composé et, dans le cas du furanne, une résinification brutale de ce solvant, ce qui nous oblige à une purification soignée des halogénures.

Dimère du γ -dihydropyranne. — Pour nous assurer de l'influence des hydracides sur le γ -dihydropyranne, nous avons chauffé, en présence de traces d'acide bromhydrique sec, 100 cm³ de ce solvant pendant quelques heures. Dans ces conditions, nous avons obtenu, avec des rendements de 20 à 23 p. 100, un produit présentant les caractères suivants :

$$E_{15\text{ mm}} = 114^{\circ}\text{ C} ; n_{\text{D}}^{20} = 1,4899 ; d_4^{17} = 1,047.$$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,55 ; H, 9,63, ce qui correspond à la formule (C₅H₈O)_n. — *Calc.* : C, 71,49 ; H, 9,60.

Le point d'ébullition et les constantes physiques montrent que *n* est probablement égal à 2. La détermination de la masse moléculaire par cryoscopie nous donne *M* = 176, ce qui confirme la valeur attribuée à *n*.

Le spectre infra-rouge de (C₅H₈O)₂ présente de nombreuses bandes et entre autres une bande à 1 665 cm⁻¹ (— CH = CH —), mais il n'a pas de bande correspondant à une fonction alcool ou à une fonction carbonylée. Ce composé donne une 2.4-dinitrophénylhydrazone : *F* = 148° C.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,31 ; H, 6,15 ; N, 15,34.

Par hydrogénation catalytique (nickel de Raney) dans l'acétate d'éthyle et sous pression, il nous fournit, avec un très bon rendement, un composé dont les constantes sont les suivantes :

$$E_{15\text{ mm}} = 112^{\circ}\text{ C} ; n_{\text{D}}^{20} = 1,4721 ; d_4^{20} = 1,014.$$

Le spectre infra-rouge ne présente plus de bande à 1 665 cm⁻¹, il n'a pas non plus de bande correspondant à une fonction alcool ou à une fonction carbonylée.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,62 ; H, 10,55, ce qui nous conduit à la formule (C₅H₉O)₂. — *Calc.* : C, 70,59 ; H, 10,59.

Ces données nous permettent de supposer que la structure de (C₅H₈O)₂ se compose vraisemblablement de deux hétérocycles en C₅ liés directement, l'un d'eux possédant une double liaison.

(C₅H₉O₂) a été oxydé au moyen de MnO₄K en excès et le mélange d'acides obtenu a été estérifié par le diazométhane. La chromatogra-

nylhydrazones sont superposables et le point de fusion du mélange de deux échantillons est le même que celui des constituants.

CONCLUSION. — Ces expériences permettent de voir que les réactions secondaires sur le solvant sont négligeables, sauf dans le cas de l'action d'une trace d'hydracide sur le furanne ; ces cinq éther-oxydes peuvent donc être utilisés sans inconvénients dans la préparation et les réactions des organométalliques.

CHAPITRE III

Quelques réactions des organoaluminiques saturés ou non saturés.

I. — Organoaluminiques saturés.

Nous avons tenté de généraliser la méthode de Gaudemar permettant de préparer des aluminiques dans les mêmes conditions que les organomagnésiens ⁽³³⁾.

En fait, ces aluminiques ne se forment qu'à partir du bromure d'allyle, du bromure de propargyle et de leurs homologues, et il n'a pas été possible d'étendre la méthode aux bromures saturés et phényles. Par contre, des méthodes trop coûteuses pour être pratiques permettent de préparer des aluminiques symétriques R_3Al ou Ar_3Al ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾.

D'autre part, l'action des éthers bromhydriques saturés sur l'aluminium, sans solvant, mais en présence d'une trace de chlorure d'aluminium anhydre, conduit à des mélanges d'aluminiques mixtes : R_3Al , R_2AlBr , $RAlBr_2$ (à côté d' $AlBr_3$) ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾. Ces mélanges peuvent être, en principe, séparés en leurs constituants ⁽³⁹⁾, mais les difficultés de cette analyse enlèvent également aux réactifs ainsi isolés, tout intérêt pratique.

En général, les réactifs obtenus ne présentent pas les propriétés des organomagnésiens : le gaz carbonique n'agit pas sur ces composés, l'acétone est condensée en oxyde de mésityle ⁽³⁸⁾... Toutefois, Gilman ⁽³⁵⁾ prépare quelques alcools à partir du tri-*p*.tolylaluminium ou

⁽³³⁾ L. GROIZELEAU-MIGINIAC, *C. R.*, 1956, **242**, 1491.

⁽³⁴⁾ B. BUCKTON et W. ODLING, *Ann. Chem. Phys.*, 1865, **4**, 492.

⁽³⁵⁾ H. GILMAN et K. E. MARPLE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 133.

⁽³⁶⁾ H. GILMAN et L. D. APPERSON, *J. Org. Chem.*, 1939, **4**, 162.

⁽³⁷⁾ J. R. SPENCER et M. L. WALLACE, *J. Chem. Soc.*, 1908, 1827.

⁽³⁸⁾ V. GRIGNARD et R. L. JENKINS, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 1376

⁽³⁹⁾ A. V. GROSSE et J. M. MAWITY, *J. Org. Chem.*, 1940, **5**, 106-121.

du triphénylaluminium et de cétones ou d'aldéhydes non éno lisables, mais les rendements sont médiocres. Par contre, Apperson ⁽⁴⁰⁾ et Adkins ⁽⁴¹⁾ préparent des cétones, avec d'excellents rendements, par action de divers organoaluminiques sur les chlorures d'acide.

Nous avons étudié l'action de quelques dérivés carbonylés non éno lisables sur le bromure d'éthylaluminium préparé sans solvant, selon le mode opératoire de Grignard ⁽³⁸⁾, mais les rendements sont faibles. Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau I.

Il était donc intéressant de voir si la solvation des mélanges d'aluminiques mixtes, préparés selon la méthode de Grignard ⁽³⁸⁾, les transformerait en agents de synthèse utilisables.

La solvation est aisée, l'addition d'éther ou de tétrahydrofuranne provoque un effet thermique considérable. Mais les solvats ainsi préparés se comportent vis-à-vis des aldéhydes et des cétones éno lisables comme agent de condensation : c'est ainsi que l'acétone est transformée en oxyde de mésityle sans apparition d'alcool tertiaire.

Nous avons alors essayé l'action de quelques dérivés carbonylés non éno lisables sur le bromure d'éthylaluminium solvaté, ce qui nous a conduite à l'alcool dans quelques cas, mais avec de faibles rendements.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'une entrée d'azote sec, on place 0,5 at-g (13,5 g) de tournures d'aluminium, 2 g d'iode et 3 g d' AlCl_3 . On introduit quelques gouttes de bromure d'éthyle, la réaction se déclenche et on verse ensuite goutte à goutte 0,75 mol.g de bromure d'éthyle, puis 400-500 cm^3 d'éther ou de tétrahydrofuranne ; 0,525 mol.g de dérivé carbonylé dissous dans un volume égal de solvant, sont ensuite condensés à 0° C.

La faiblesse des rendements et le fait qu'on récupère en grande partie le dérivé carbonylé inaltéré nous incite à penser que, parmi les constituants de l'aluminique mixte $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlBr}_2$ et AlBr_3 , seuls seraient actifs pour la synthèse espérée les moins abondants, mais nous avons déjà fait remarquer que la séparation préalable rend la méthode pratiquement inapplicable.

En conclusion, si nous avons établi que les produits d'attaque de l'aluminium par le bromure d'éthyle utilisés, soit à l'état pur, soit solvatés, engendrent au moins partiellement des alcools avec les adhéhydes ou les cétones non éno lisables, nous devons reconnaître que ce réactif est loin de présenter des avantages sur les magnésiens saturés.

(⁴⁰) L. D. APPERSON, *C. A.*, 1942, 4476.

(⁴¹) H. ADKINS et C. SCANLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 2854.

I. — TABLEAU DES RÉSULTATS

Dérivé carbonylé	Réactif $C_2H_5Al\ 2/3Br$	Produit obtenu	Rendement p. 100	Identification des composés obtenus
C_6H_5-CHO	Solvaté par l'éther.	$C_6H_5-CHOH-C_2H_5$	15	$E=116^\circ/32\text{ mm }^{(42)}$ $n_D^{20}=1,5233, d_4^{20}=1,003$ Phényluréthane : F : 79°
	Solvaté par le THF.	$C_6H_5-CHOH-C_2H_5$	25	
	Sans solvant.	Goudrons		
$HCHO$	Solvaté par l'éther.	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	25	$E=97^\circ^{(43)}$ Phényluréthane : F : 45°
	Sans solvant.	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	22	
$C_6H_5-CO-C_6H_5$	Solvaté par l'éther.	Pas d'action		F : $50^\circ\text{ C }^{(44)}$ Produit identique à celui de déshydratation de l'alcool : $C_6H_5-C(OH)(C_6H_5)-C_2H_5$ préparé par synthèse magnésienne.
	Solvaté par le THF.	<i>Id.</i>		
	Sans solvant.	$(C_6H_5)_2C=CH-CH_3$	30	
$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \end{array} C=O$	Solvaté par l'éther.	Pas d'action		
	Solvaté par le THF.	<i>Id.</i>		
	Sans solvant.	Goudrons		

II. — Organoaluminiques non saturés.

Les propriétés générales des aluminiques non saturés, préparés à partir du bromure de propargyle et du bromure d'allyle, ont été étudiées par Gaudemar.

Ces aluminiques réagissent sur les dérivés carbonylés avec d'excellents rendements ⁽⁴⁵⁾, sur les chlorures d'acide, les esters, l'acétate de sodium et même l'acide acétique employé en défaut ⁽⁴⁶⁾. Les acétyléniques vrais et le gaz carbonique à la pression ordinaire ne semblent pas agir sur ces composés, même dans des solvants à points d'ébullition plus élevés que celui de l'éther ⁽⁴⁶⁾ ; par contre, la car-

⁽⁴²⁾ V. GRIGNARD, *C. R.*, 1901, **132**, 623.

⁽⁴³⁾ V. GRIGNARD et L. TISSIER, *C. R.*, 1902, **134**, 108.

⁽⁴⁴⁾ H. MASSON, *C. R.*, 1902, **135**, 533.

⁽⁴⁵⁾ Ch. PRÉVOST et M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1954, **239**, 282.

⁽⁴⁶⁾ M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1954, **239**, 1303.

bonatation sous pression conduit à l'alcool tertiaire ⁽²⁾. Les nitriles sont sans action ou bien se polymérisent. Le bromure de propargyl-aluminium ne semble pas réagir sur le N,N-diméthylbenzamide ⁽⁴⁷⁾.

Les réactions d'alcoylation sont assez difficiles, les sulfates d'alcoyle et l'éther chlorométhyle donnent de bons rendements ⁽⁴⁸⁾, mais les dérivés halogénés allyliques et propargyliques n'agissent pas, même à chaud.

Il semble donc que le domaine d'utilisation de ces réactifs aluminiques soit plus restreint que celui des magnésiens.

Nous avons cependant tenté d'étendre quelque peu le domaine d'application des organoaluminiques non saturés.

Mode opératoire pour la préparation d'un organoaluminique non saturé.

— L'appareillage consiste en un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une entrée d'azote sec. L'azote n'est utilisé que pendant la condensation ultérieure car la préparation se faisant à chaud, la vapeur d'éther suffit à isoler le réactif de l'oxygène et de l'humidité de l'air.

L'aluminium (1/3 d'at-g : 9 g) est recouvert d'une petite quantité d'éther anhydre, on ajoute 1 g de chlorure mercurique et une réaction vive se déclenche après un léger chauffage tandis que le milieu se trouble. L'ébullition cesse au bout de quelques minutes. 2 ou 3 cm³ de bromure de propargyle (ou d'allyle) sont ajoutés, et la réaction s'amorce immédiatement tandis que la phase étherée redevient limpide. On ajoute alors goutte à goutte 1/2 mol. g d'halogénure dissous dans deux volumes d'éther anhydre, de façon à maintenir une douce ébullition. L'addition terminée, le ballon est chauffé pendant plusieurs heures jusqu'à disparition presque totale de l'aluminium.

La préparation au sein du tétrahydrofuranne se conduit de façon identique, et la température est maintenue aux environs de 40° C-45° C.

1° Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur les quinones. — A notre connaissance, l'action des aluminiques sur les quinones n'a pas été étudiée, mais celle des magnésiens a donné lieu à de nombreuses expériences ; les quinones, excepté la para-benzoquinone ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾ réagissent avec les magnésiens, mais les rendements en produits isolables et identifiables sont faibles car, dans la plupart des cas, la plus grande partie des produits obtenus est sous forme d'huile ou de goudrons. En particu-

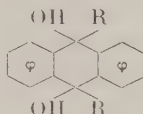
⁽⁴⁷⁾ F. GAUDEMAR-BARDONE, *Ann. Chim.*, 1958, **13**, 52.

⁽⁴⁸⁾ M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1956, **243**, 1216.

⁽⁴⁹⁾ E. BAMBERGER et L. BLANGY, *Ann.*, 1911, **384**, 272.

⁽⁵⁰⁾ L. I. SMITH et H. M. CRAWFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 869.

lier, l'action sur l'antraquinone, des magnésiens saturés ⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾, phénylques ⁽⁵³⁾, acétyléniques ⁽⁵⁴⁾ et tout récemment allyliques ou propargyliques ⁽⁵⁵⁾, a permis d'obtenir avec des rendements ne dépassant pas 50 p. 100, les dialcoyl (ou diaryl)-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracènes :



Action sur l'antraquinone. — Les organoaluminiques non saturés agissent sur l'antraquinone et donnent les diquinols correspondants, mais nous avons constaté qu'il était préférable d'opérer au sein du tétrahydrofuranne ; en effet, dans l'éther, il se produit une brusque élévation de température au cours de la réaction, le contenu du ballon se résinifie et divers essais menés selon des conditions expérimentales variées ne nous ont donné que de très faibles rendements en produit attendu. Par contre, la réaction est aisée dans le tétrahydrofuranne.

Mode opératoire. — A 0,5 mol. g d'aluminique d'allyle ou de propargyle préparé dans le tétrahydrofuranne et refroidi par un mélange glace-sel, on ajoute 0,15 mol. g d'antraquinone en suspension dans ce même solvant. La réaction se déclenche dès le début de l'addition. Après la fin de l'introduction, on laisse revenir à température ambiante et les produits réactionnels sont versés dans de l'eau glacée ⁽²⁾. Après extraction à l'éther, la couche organique est séchée puis distillée. Le produit résiduel, coloré en jaune clair, est sous forme huileuse, mais il cristallise ensuite assez facilement.

Dipropargyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène. — F : 166° (recristallisé à partir du toluène).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,38 ; H, 5,63. — *Calc.* : C, 83,33 ; H, 5,55.

Spectre infra-rouge (dans le nujol) : 3 250 cm⁻¹, 2 110 cm⁻¹ (— C ≡ CH), 3 350 cm⁻¹ (— OH), 1 600 cm⁻¹ (— C₆H₅).

Rendement : 50 p. 100.

⁽⁵¹⁾ A. GUYOT et L. STAHLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 1152.

⁽⁵²⁾ BACHMAN et CHEMERDA, *J. Org. Chem.*, 1939, **4**, 583.

⁽⁵³⁾ A. HALLER et L. GUYOT, *C. R.*, 1904, **138**, 328, 1251.

⁽⁵⁴⁾ C. DUFFRAISSE, J. MATHIEU et G. RIO, *C. R.*, 1948, **227**, 937.

⁽⁵⁵⁾ W. CHODKIEWICZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (à paraître).

Diallyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène. — F : 98° C (point de fusion difficile à déterminer). Le produit est recristallisé dans l'éther de pétrole.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,98 ; H, 6,92. — Calc. : C, 82,19 ; H, 6,85.

Spectre infra-rouge (dans le nujol) : 1 645 cm^{-1} , 992 cm^{-1} , 912 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 3 350 cm^{-1} ($-\text{OH}$), 1 600 cm^{-1} ($-\text{C}_6\text{H}_5$).

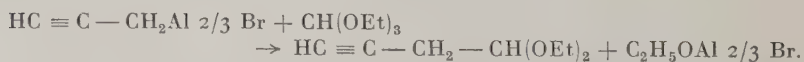
Rendement : 40 p. 100.

La détermination de la structure (*cis* ou *trans*) de ces composés est actuellement en cours d'étude dans un travail concernant la stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'anthraquinone (⁵⁵).

Action sur la *p*.benzoquinone. — Les organoaluminiques non saturés se comportent comme les magnésiens vis-à-vis de la *p*.benzoquinone : nous n'avons pas pu obtenir de produits de condensation ; dans nos différentes expériences, nous avons récupéré la majeure partie de la quinone mise en jeu. Mais nous avons cependant observé avec surprise la formation d'une faible quantité d'hydroquinone (F = 170°). Ce fait a déjà été observé dans l'action d'un magnésien ne présentant pas d'hydrogène en α du groupe C — MgX (susceptible de s'éliminer) : *p*. C_6H_5 — $\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ (⁵⁶). Les auteurs observent en même temps la formation du carbure C_6H_5 — C_6H_4 — C_6H_4 — C_6H_5 .

Dans notre cas, la quantité de biallyle ou de bipropargyle qui se formerait, selon un tel processus, est beaucoup trop faible pour être mise facilement en évidence, et il est difficile d'expliquer le mécanisme d'une telle réaction.

2° Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur l'orthoformiate d'éthyle. — Diéthoxy-1,1 butyne-3 :



Ce produit a déjà été obtenu par déshydrohalogénéation de l'acétal mono-bromocrotonique (⁵⁷) ou par action du bromure de propargyl-magnésium sur l'orthoformiate avec un rendement de 27 p. 100 (²²).

On opère de la façon suivante : l'orthoformiate d'éthyle (0,35 mol.g) est additionné assez rapidement à l'aluminique (0,5 mol.g) préparé dans l'éther anhydre, et refroidi par un mélange glace-sel ou mieux par une suspension dans l'acétone de neige carbonique mise en proportions telles que la température se maintienne vers — 30° C. L'addi-

(⁵⁶) D. E. Worrall et S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 533.

(⁵⁷) J. Wiemann et M. Chaperon, *C. R.*, 1951, **232**, 2332.

tion terminée, on laisse revenir à 0° C et les produits de la réaction sont versés sur de l'eau glacée. La couche étherée, colorée en rouge clair, est séchée, puis distillée.

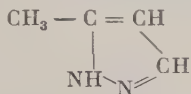
$E_{22 \text{ mm}} = 62^\circ \text{ C}$; $n_D^{18} = 1,4220$; $d_4^{18} = 0,894$. $RM_{th} = 40,43$.
 $RM_{exp} = 40,37$.

Dosage d'acétylénique vrai : 99 % (méthode de Marzak et Koules (58)).

Spectre infra-rouge : 3 250 cm^{-1} , 2 120 cm^{-1} ($\text{—C} \equiv \text{CH}$), 1 115 cm^{-1} , 1 060 cm^{-1} (—CH(OEt)_2).

Rendement : 62 à 76 p. 100.

DÉRIVÉ CARACTÉRISTIQUE. — L'acétal est traité par le sulfate d'hydrazine, ce qui nous conduit au méthyl-3 (5) pyrazole :



$E_{25 \text{ mm}} = 111^\circ$; $n_D^{20} = 1,5970$; $F = 139^\circ\text{—}140^\circ$ (22) (59).

Ces constantes sont en bon accord avec celles données dans la littérature.

Le spectre infra-rouge, en tout point superposable à celui obtenu par Bertrand, présente de nombreuses bandes. Parmi celles-ci, les bandes à 1 640 cm^{-1} et 1 580 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique du système :



Diéthoxy-1,1 butène-3 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH(OEt)}_2$. — Le produit a déjà été signalé (61). La préparation de ce composé s'effectue selon le mode opératoire décrit ci-dessus, mais à température relativement plus élevée : entre 0° et 5° C :

$E_{12 \text{ mm}} = 38^\circ \text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4107$; $d_4^{20} = 0,845$; $RM_{th} = 41,96$
 $RM_{exp} = 42,28$.

Spectre infra-rouge : 1 645 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 915 cm^{-1} ($\text{CH}_2 = \text{CH} -$), 1 120 cm^{-1} , 1 060 cm^{-1} (—CH(OEt)_2).

Rendement : 30 p. 100.

2,4-dinitrophénylhydrazone : $F = 192^\circ$.

(58) MARZAK et KOULKES, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 364.

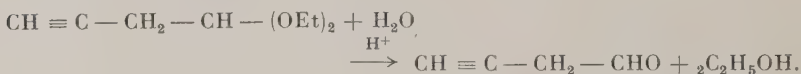
(59) A. N. NFSMEYANOV et coll., *C. A.*, 1951, 45, 1585.

(60) L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*, édition 1958.

(61) SABURO HATTORI, *C. A.*, 1958, 10159.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 48,02 ; H, 4,54, N, 22,54. — Cal. p. 100 : C, 48,0 ; H, 4,0, N, 22,4.

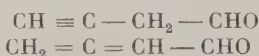
Hydrolyse du diéthoxy-1,1 butyne-3 :



Nous avons essayé plusieurs méthodes parmi celles habituellement employées pour l'hydrolyse des acétals acétyléniques ⁽⁶²⁾ ⁽⁶³⁾ ou des acétals d'aldéhydes fragiles ⁽⁶⁴⁾. L'hydrolyse à l'aide d'une solution d'acide oxalique ⁽⁶³⁾ nous a permis d'obtenir avec un mauvais rendement, une fraction (E = 70°-75° C) d'odeur très irritante, jaunissant très rapidement malgré les précautions prises. Le spectre infra-rouge présente les bandes caractéristiques suivantes :

3 200 cm⁻¹, 2 110 cm⁻¹, (— C ≡ CH) ; 1 935 cm⁻¹, 1 065 cm⁻¹, 845 cm⁻¹ (CH₂ = C = CH —) ; 1 725 cm⁻¹, 1 715 cm⁻¹ (— CHO).

De ces données, nous pouvons conclure que nous avons vraisemblablement obtenu le mélange des deux aldéhydes :

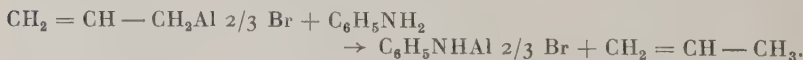


le composé acétylénique dominant nettement.

Ce mélange d'aldéhydes a été signalé dans l'action du bromure de propargyl-magnésium sur le N,N-diméthylformamide, mais là non plus les constituants n'ont pas pu être isolés ⁽⁴⁷⁾.

3° Action de l'aniline sur les aluminiques non saturés ; préparation d'anilinoaluminiques et condensation avec les dérivés carbonylés. — *A priori*, nous pouvions penser que nos essais seraient infructueux puisque les organoaluminiques non saturés n'agissent pas sur les acétyléniques vrais ⁽⁴⁶⁾.

A 15° C, l'aniline agit sur le bromure d'allyl-aluminium préparé dans l'éther, selon le schéma réactionnel :



Le rendement de cette réaction (95 p. 100) a été déterminé par la quantité de 1,2-dibromopropane formé (E_{80 mm} = 73°, $n_D^{17} = 1,5205$, $d_4^{17} = 1,931$) en faisant barboter le propylène dans une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. En décomposant le produit

⁽⁶²⁾ J. C. LUNT et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3364.

⁽⁶³⁾ R. A. RAPHAËL et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2693.

⁽⁶⁴⁾ P. Z. BEDOUKIAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 889.

réactionnel par l'alcool absolu, puis par l'eau, nous retrouvons pratiquement la quantité d'aniline mise en jeu.

Par chauffage, en présence d'un excès d'organoaluminique, le second hydrogène est attaqué.

Des résultats analogues peuvent être atteints en opérant avec le bromure de propargyl-magnésium, ainsi qu'en remplaçant l'éther par le tétrahydrofuranne.

Condensation avec les dérivés carbonylés. — L'anilinoaluminique ainsi obtenu nous a permis de préparer quelques aniles, habituellement formés par chauffage prolongé de l'aniline et du dérivé carbonylé, en présence d'un déshydratant ⁽⁶⁵⁾ ⁽⁶⁶⁾.

La condensation s'effectue selon le mode opératoire habituel, à — 15° C pour les cétones aliphatiques, à 0° C pour les cétones aromatiques.

Acétone-anile : $C_6H_5 - N = C(CH_3)_2$ ⁽⁶⁷⁾ :

$E_{15\text{ mm}} = 104^\circ C.$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,05 ; H, 8,19 ; N, 10,68. — Calc. : C, 81,20 ; H, 8,27 ; N, 10,52.

Rendement : 12 p. 100.

Benzophénone-anile : $C_6H_5 - N = C(C_6H_5)_2$ ⁽⁶⁵⁾. — $F = 116^\circ$ (recristallisé dans l'éther de pétrole). Cristaux jaunes.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,92 ; H, 5,84 ; N, 5,64. — Calc. : C, 88,72 ; H, 5,83 ; N, 5,45.

Rendement : 70 p. 100.

Dypnone-anile : $C_6H_5 - N = C(C_6H_5) - CH = C(CH_3) - C_6H_5$ ⁽⁶⁸⁾. — Le dypnone-anile est le résultat de la condensation sur l'aniline du produit de crotonisation de l'acétophénone. $F = 102^\circ - 103^\circ$ (recristallisé dans l'alcool). Cristaux jaunes.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,67 ; H, 6,52 ; N, 4,84. — Calc. : C, 88,88 ; H, 6,39 ; N, 4,71.

Rendement : 53 p. 100.

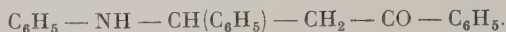
⁽⁶⁵⁾ G. REDDELIEN, *Ber.*, 1909, **42**, 4760.

⁽⁶⁶⁾ J. TAMBOR et F. WILDI, *Ber.*, 1898, **31**, 352.

⁽⁶⁷⁾ G. REDDELIEN et A. THURM, *Ber.*, 1932, **65**, 1511.

⁽⁶⁸⁾ G. REDDELIEN, *Ber.*, 1913, **46**, 2715.

β -phényl, β -phénylamino-propionophénone. — Ce produit a été obtenu à partir de la chalcone ⁽⁶⁶⁾ ⁽⁶⁹⁾ :



F = 172° (recristallisé dans l'alcool). Aiguilles blanches.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,41 ; H, 6,45 ; N, 4,63. — *Calc.* : C, 83,7 ; H, 6,3, N, 4,6.

Rendement : 50 p. 100.

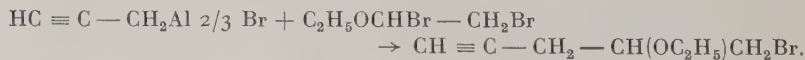
Nous n'avons pas observé la formation de l'anile de la chalcone ⁽⁷⁰⁾.

4° Réaction d'échange entre les éther-oxydes α - β dibromés et le bromure de propargyl-aluminium et le bromure d'allyl-aluminium. — Gaudemar a montré que les aluminiques n'agissaient que sur des composés à halogène très mobile comme l'éther chlorométhyllique ⁽⁴⁸⁾, nous avons voulu savoir s'ils donneraient aussi une réaction avec les éther-oxydes α - β -dibromés.

Nos expériences ont été effectuées avec le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane (E = 78°/21 mm) préparé par action du brome sur l'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle ⁽⁷¹⁾.

Mode opératoire. — L'organoaluminique préparé dans l'éther selon la méthode habituelle, est refroidi à 0° C. L'éther dibromé (75 p. 100 de la quantité théorique) dissous dans un volume égal d'éther anhydre, est introduit goutte à goutte tout en agitant vigoureusement. L'opération terminée, on abandonne une nuit à température ambiante. Les produits de la réaction sont hydrolysés avec de l'eau glacée. La couche organique est séparée et la phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. Après lavage à l'eau, la couche éthérée est séchée sur carbonate de potassium, puis distillée.

Bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4 :



Ce composé a été également obtenu par synthèse magnésienne ⁽⁷²⁾.

E_{12 mm} = 72°-73° C ; $n_D^{17} = 1,4749$; $d_4^{17} = 1,286$. RM_{exp} = 42,06. RM_{th} = 41,83.

Dosage d'acétylénique vrai : 95-98 p. 100.

⁽⁶⁹⁾ Ch. MAYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 158.

⁽⁷⁰⁾ H. V. MOYER et F. B. DAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2296.

⁽⁷¹⁾ H. NORMANT et G. MARTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 427.

⁽⁷²⁾ M. BERTRAND, *C. R.*, 1957, **244**, 619.

Spectre infra-rouge : $3\,200\text{ cm}^{-1}$, $2\,110\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$) ; $1\,940\text{ cm}^{-1}$, 845 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$) ; $1\,100\text{ cm}^{-1}$, ($-\text{OC}_2\text{H}_5$).

Le spectre infra-rouge indique la présence d'une quantité très faible d'isomère allénique $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) - \text{CH}_2\text{Br}$ (environ 5 p. 100). Cette réaction met donc en évidence un cas de réarrangement propargyl-allénique partiel, réarrangement constaté aussi par Bertrand ⁽²⁷⁾ dans la réaction d'échange entre le bromure de propargyl-magnésium et les éther-oxydes α - β -dibromés.

Les rendements de cette réaction varient de 61 à 74 p. 100.

Bromo-1 éthoxy-2 pentène-4 :



Ce composé a déjà été préparé par réaction d'échange entre le bromure d'allyl-magnésium et le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane, avec un rendement de 50 p. 100 ⁽⁷³⁾.

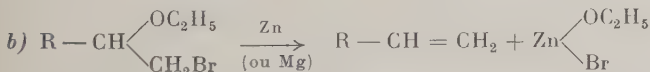
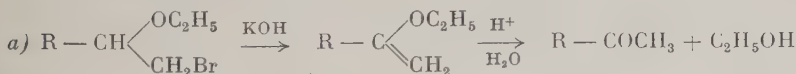
$E_{16\text{ mm}} = 69^\circ\text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4610$; $d_4^{20} = 1,2136$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 43,62$. $\text{RM}_{\text{th}} = 43,47$.

Spectre infra-rouge : $1\,642\text{ cm}^{-1}$, 990 cm^{-1} , 910 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{CH}_2$) ; $1\,110\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OC}_2\text{H}_5$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 43,6 ; H, 6,9 ; Br, 41,53. — Calc. : C, 43,52 ; H, 6,73 ; Br, 41,45.

Les rendements de cette préparation varient de 84 à 91 p. 100.

A partir des halogénoéthylines ainsi obtenus, nous avons tenté de préparer les cétones et les carbures correspondants selon les deux schémas réactionnels suivants :



a) *Passage aux cétones.* — Nos essais, conduits avec toutes les précautions possibles, selon le mode opératoire décrit par Normant et Martin ⁽⁷¹⁾, n'ont donné dans les deux cas qu'une faible quantité de produit cétonique jaunissant rapidement à l'air. Mais nous avons pu préparer les 2,4-dinitrophénylhydrazones correspondantes, à partir des solutions renfermant l'alcoxydiène ou l'alcoxyényne intermédiaire :

⁽⁷³⁾ B. H. SHOEMAKER et C. E. BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1509.

2,4 dinitrophénylhydrazone de $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$. — Couleur rouge. $F = 157^\circ \text{C}$.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 21,42. — *Calc.* : N, 21,20.

2,4 dinitrophénylhydrazone de $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COCH}_3$. — Couleur orangée. $F = 147^\circ \text{C}$.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 21,62. — *Calc.* : N, 21,37.

REMARQUE. — Nous avons appris, peu après ces expériences, que Bertrand avait préparé des cétones alléniques par hydrolyse des étheroxydes vinylacétyléniques vrais obtenus par déshydrohalogénéation de l'éthoxy-2-bromo-1 pentyne-4 et de l'éthoxy-4 bromo-5 hexyne-1, mais les rendements sont trop faibles pour que la méthode présente un intérêt pratique ⁽⁷⁴⁾.

b) *Passage aux carbures.* — Le bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4 et le bromo-1 éthoxy-2 pentène-4 sont susceptibles de fournir respectivement le pentène-1 yne-4 et le pentadiène-1-4. Effectivement, l'éther acétylénique bromé contenant un peu d'isomère allénique, traité par le zinc, au sein de l'alcool éthylique selon la méthode de Dykstra et coll. ⁽⁷⁵⁾, conduit au pentène-1 yne-4 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ ($E = 42^\circ - 45^\circ$), souillé de traces d'isomère allénique, avec un rendement de 50 p. 100. Ses constantes physiques sont en bon accord avec celles données par différents auteurs ⁽²²⁾ ⁽⁷⁶⁾ et celles trouvées dans une autre partie de notre travail ⁽⁷⁷⁾. Le rendement peut être amélioré en opérant non pas dans l'alcool éthylique, mais dans l'alcool butylique normal ⁽²²⁾. Les rendements sont du même ordre en opérant avec du magnésium, dans le tétrahydrofurane.

5° Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur les nitriles. — Nous avons repris cette étude et envisagé l'action du benzonitrile et du cyanure de benzyle sur ces organoaluminiques. Nous avons effectué la condensation à différentes températures mais, même dans les expériences réalisées à -20°C , une coloration rouge brun apparaît dès le début de l'addition et le contenu du ballon devient peu à peu pâteux. Après hydrolyse, extraction à l'éther puis distillation du solvant, nous obtenons quelques centimètres cubes de nitrile inaltéré et des produits résinifiés.

Notre conclusion est identique à celle énoncée par Gaudemar ⁽²⁾ : les organoaluminiques non saturés n'agissent pas sur les nitriles, il n'y a d'autre alternative que l'absence de réaction ou la résinification.

⁽⁷⁴⁾ M. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 984.

⁽⁷⁵⁾ H. B. DYKSTRA, J. F. LEWIS et C. E. BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **521**, 3396.

⁽⁷⁶⁾ R. PAUL et TCHELITSCHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 415.

⁽⁷⁷⁾ M. GROIZELEAU-MIGINIAC, *C. R.*, 1958, **247**, 2156.

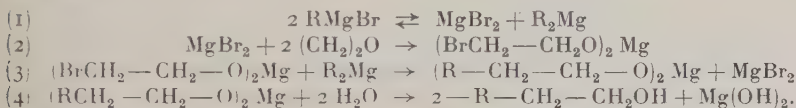
6° Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur l'oxyde d'éthylène. — Nous avons conduit nos essais selon le mode opératoire habituellement utilisé pour l'action d'un magnésien sur cet époxyde ⁽⁷⁸⁾ ; nous n'avons pas obtenu l'alcool γ -éthylénique (ou γ -acétylénique) attendu, même en prolongeant la durée de réaction et en chauffant à reflux, pendant 15 heures dans un solvant à point d'ébullition plus élevé que celui de l'éther (benzène, cyclohexane, tétraline). Nous avons isolé uniquement un produit qui s'identifie aisément à la monobromhydrine du glycol ordinaire $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{Br}$.

$E_{15 \text{ mm}} = 51^\circ \text{ C}$. $E = 149^\circ \text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4831$.

Rendement : 32 à 50 p. 100.

Ces faits expérimentaux peuvent être interprétés de la façon suivante :

Pour représenter l'action d'un magnésien sur l'oxyde d'éthylène, la suite de réactions écrite ci-dessous est généralement admise ⁽⁷⁹⁾ ⁽⁸⁰⁾ ⁽⁸¹⁾ :



La réaction (3) demandant un chauffage prolongé, à reflux de l'éther pour se réaliser.

Si nous admettons un processus analogue pour l'action des aluminiques, nous voyons que la réaction (2) peut se faire aisément mais, par contre, la réaction (3) sera plus difficile à réaliser que dans le cas des magnésiens, puisque les aluminiques sont inertes même vis-à-vis des composés à halogène assez mobile, ce qui explique notre échec.

Conclusion. — Cette étude complémentaire des propriétés des organo-aluminiques α -non saturés nous a permis d'étendre le domaine d'application de ces réactifs.

Nous avons montré qu'ils agissent sur l'antraquinone, sur l'orthoformiate d'éthyle, sur certains composés à hydrogène mobile, comme l'aniline, sur certains composés à halogène mobile comme le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane. Ces réactions donnent parfois des rendements supérieurs à ceux obtenus dans les réactions magnésiennes.

⁽⁷⁸⁾ *Synthèses Organiques*, **1**, 110.

⁽⁷⁹⁾ HUSTON et AGETT, *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 123-133.

⁽⁸⁰⁾ COTTLE et HOLLIDAY, *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 510.

⁽⁸¹⁾ M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard reactions of nonmetallic substances*, Prentice Hall Inc., New York, 1954.

Nous avons confirmé leur inertie vis-à-vis des nitriles et montré qu'ils ne donnent pas l'alcool attendu avec l'oxyde d'éthylène.

Ces résultats viennent renforcer les deux principales constatations faites au sujet des aluminiques : à savoir qu'ils sont peu actifs vis-à-vis des dérivés halogénés, mais, par contre, très réactifs vis-à-vis des composés carbonylés et plus généralement vis-à-vis des composés oxygénés, sauf les époxydes.

CHAPITRE IV

Influence du solvant dans la préparation et les réactions des organométalliques particulièrement dans le cas des dérivés α -acétyléniques et α -éthyléniques.

L'intervention prépondérante, de la « basicité » du solvant, ressort des quelques résultats relevés dans la littérature sur ce sujet, et c'est en fonction de ce facteur que nous avons conduit cette étude.

« **Basicité** » des solvants. — La basicité d'un solvant peut être définie comme son aptitude à donner des produits de coordination. Mais on ne peut attribuer une valeur quantitative à cette aptitude car elle varie selon le composé antagoniste (proton, BF_3 , organométallique...), ce qui a pour conséquence de classer les solvants dans un ordre variable ⁽⁸²⁾.

Dans ces conditions, nous avons fait appel à des considérations théoriques et expérimentales pour établir une classification des solvants par basicité croissante vis-à-vis d'un réactif donné, ici l'organométallique.

Considérations théoriques. — Le furanne est certainement beaucoup moins basique que l'éther-oxyde d'éthyle : en effet, les doublets libres de l'oxygène entrant en résonance avec les électrons des doubles liaisons du cycle furannique, le furanne cède difficilement un doublet pour former des complexes de coordination.

Par contre, le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne cèdent facilement un doublet et ces composés sont plus basiques que l'éther-oxyde d'éthyle car, bien que l'effet inductif dû aux groupements méthylène ou méthyle soit pratiquement le même pour ces trois

(82) *Chemical Reviews*, 1959, 1105.

éther-oxydes, il y a cependant moindre encombrement stérique dans le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne que dans l'éther. En effet, il est admis que la position préférentielle de la molécule $(C_2H_5)_2O$ est telle que les méthyles terminaux sont tournés vers les doublets libres de l'oxygène ⁽⁸³⁾.

Le tétrahydropyranne doit posséder une « basicité » comparable à celle du tétrahydrofuranne.

Enfin, le γ -dihydropyranne doit être moins basique que le tétrahydrofuranne ou le tétrahydropyranne, les électrons des doublets de l'oxygène étant retenus, par résonance, avec ceux de la double liaison.

Considérations expérimentales. — Pour classer nos solvants du point de vue de la « basicité », nous avons fait appel au fait qu'un solvant est déplacé de ses produits de coordination par un solvant plus basique que lui, encore que ce phénomène ne soit pas aussi simple qu'il pourrait paraître à première vue. D'autres facteurs peuvent, en effet, intervenir, entre autres l'insolubilité du nouveau complexe susceptible de se former ; or, l'insolubilité des organométalliques étudiés dans notre travail croît lorsque la basicité du solvant décroît.

Ce déplacement se traduit apparemment par un fort dégagement de chaleur lorsque le solvant plus basique est ajouté goutte à goutte à la préparation magnésienne.

Le tétrahydrofuranne déplace quantitativement l'éther-oxyde d'éthyle de l'éthérate formé avec $RMgX$ ou de l'éthérate formé avec BF_3 ⁽⁸⁴⁾. De même, le tétrahydropyranne déplace l'éther de l'éthérate formé avec $RMgX$.

Le γ -dihydropyranne déplace également l'éther, mais cette substitution est lente et peu exothermique.

Enfin, l'éther-oxyde d'éthyle déplace le furanne.

Conclusion. — D'après ce que nous venons de voir, la « basicité » va en augmentant lorsqu'on parcourt la série :

	furanne,
	éther-oxyde d'éthyle,
	γ -dihydropyranne,
{	tétrahydrofuranne,
{	tétrahydropyranne.

mais nous verrons plus loin, d'après nos résultats expérimentaux, que le γ -dihydropyranne se comporte en fait comme un solvant moins basique que l'éther.

⁽⁸³⁾ H. C. BROWN et M. D. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1332.

⁽⁸⁴⁾ H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **47**, 739.

I. — Formation et réactions des organométalliques dans le tétrahydrofuranne.

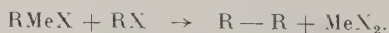
A. Organoaluminiques. — Nous avons vu au chapitre précédent que seuls les bromures α -éthyléniques et α -acétyléniques attaquaient l'aluminium au sein du tétrahydrofuranne et donnaient d'excellents rendements en dérivé métallique, sans trace de carbures de duplication. D'ailleurs, l'aluminium ne donne pratiquement jamais de réaction de Würtz, sauf dans le cas de l'iodure d'allyle au sein de l'éther anhydre ⁽⁸⁵⁾ et d'un bromure bi-éthylénique, le bromo-1 penta-diène-2,4 : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$ également dans l'éther anhydre ⁽⁸⁶⁾. Nous avons vu aussi que les réactifs ainsi préparés étaient peu actifs vis-à-vis des dérivés halogénés et au contraire très actifs vis-à-vis des dérivés carbonylés.

B. Organomagnésiens. — Les magnésiens vinyliques ⁽⁴⁾, phényles ⁽⁴⁾ et saturés peuvent être préparés avec d'excellents rendements dans le tétrahydrofuranne, mais les bromures α -acétyléniques donnent uniquement la réaction de duplication ⁽²⁾. Il en est de même pour les halogénures benzyliques et les halogénures allyliques (excepté le chlorure d'allyle qui peut donner un magnésien en prenant des précautions : grande dilution et grand excès de magnésium ⁽⁸⁷⁾) ; ces halogénures donnent d'ailleurs la réaction de duplication dans l'éther, en opérant dans les conditions ordinaires de préparation d'un magnésien ⁽⁸⁸⁾ ⁽⁸⁹⁾ ⁽⁹⁰⁾.

Réaction de duplication ou réaction de Würtz. — On distingue en général deux sortes de réactions de Würtz, la réaction de Würtz proprement dite :



appelée aussi réaction « concurrente » puisqu'elle concurrence effectivement la formation du dérivé métallique : $\text{RX} + \text{Me} \rightarrow \text{RMeX}$, et la réaction de Würtz « consécutive » ou ultérieure :



Mécanisme ⁽⁹¹⁾. — Des mécanismes radicalaires ont été proposés pour expliquer la réaction de Würtz ⁽⁸¹⁾ ; ceci ne paraît pas indis-

⁽⁸⁵⁾ N. DOMANIZKI, *Centralblatt*, 1915, 982.

⁽⁸⁶⁾ Ph. MIGINIAC, Communication personnelle.

⁽⁸⁷⁾ H. GILMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 5927.

⁽⁸⁸⁾ Ch. PRÉVOST et G. RICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1368.

⁽⁸⁹⁾ T. REICHSTEIN et R. OPPENAUER, *Helv. Chim. Acta*, 1933, **19**, 1377.

⁽⁹⁰⁾ A. TURK et H. CHANAN, *Organic Syntheses*, 1947, **27**, 7.

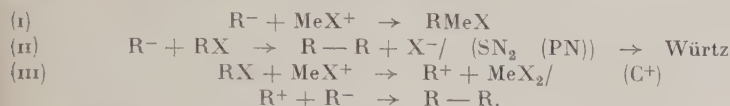
⁽⁹¹⁾ Ch. PRÉVOST et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 679.

pensable et des mécanismes hétérolytiques simples conduisent à une explication d'ensemble très satisfaisante.

Admettons que l'organométallique se forme par l'intermédiaire d'un carbanion prenant naissance en même temps que la particule MeX^+ et que ce carbanion ait une durée de vie suffisante. Le milieu réactionnel renferme quatre particules actives : l'ion R^- , l'ion MeX^+ , l'halogénure RX et le dérivé RMeX .

1° Envisageons d'abord la formation de l'organométallique et non ses réactions ; nous négligeons donc provisoirement RMeX .

Les trois autres particules sont susceptibles de réagir entre elles, deux à deux, selon trois processus :



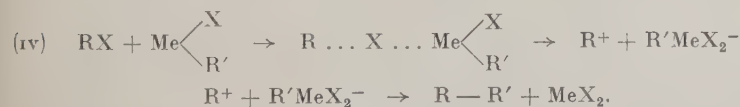
La vitesse de (i) serait très supérieure à celle de (ii) et de (iii) si les concentrations $[\text{R}^-]$, $[\text{MeX}^+]$ et $[\text{RX}]$ étaient comparables, mais $[\text{RX}]$ étant incomparablement supérieure à $[\text{R}^-]$ et à $[\text{MeX}^+]$, la concurrence de (ii) et (iii) n'est pas exclue. Il existe donc deux processus bien différents pour la réaction de Würtz « concurrente » qui, d'ailleurs, expliquent cette réaction dans des cas aussi opposés que ceux du bromure de phényle et d'un iodure tertiaire.

Appliquée au cas de divers dérivés halogénés, cette théorie rend assez bien compte des rendements obtenus dans la transformation de ces composés en organomagnésiens.

2° Il s'agit maintenant d'examiner l'évolution éventuelle de l'organométallique formé, en présence d'un excès d'halogénure générateur. Cette action peut se traduire, entre autres réactions, par une soudure qui est une réaction de Würtz « consécutive », cas particulier de l'action plus générale d'un dérivé halogéné RX sur R'MeX .

Lorsqu'on peut envisager une ionisation franche de l'organométallique : $\text{R'MeX} \rightarrow \text{R}'^- + \text{MeX}^+$, la soudure se fait selon (ii) et (iii).

Lorsque cette ionisation n'est pas possible, le processus (iii) peut faire place à une réaction voisine (réaction par dipôles) :



REMARQUE. — Nous avons omis volontairement la possibilité de réaction de dismutation, cette dernière n'ayant jamais été observée dans nos expériences.

1^{er} CAS : Réaction de Würtz consécutive dans le tétrahydrofuranne. — Le fait que le bromure de propargyle donne, en présence de

magnésium, une réaction de Würtz prépondérante dans le tétrahydrofuranne, alors qu'il se forme uniquement le magnésium dans l'éther, constitue l'exemple le plus net que le tétrahydrofuranne favorise la réaction de duplication des halogénures de ce type, par le magnésium. Cette duplication consiste en une réaction de Würtz « concurrente », éventuellement accompagnée d'une réaction de Würtz « consécutive » s'il y a formation d'une petite quantité de magnésien, laquelle réagit aussitôt avec l'excès d'halogénure générateur.

Ce fait expérimental nous a incité à rechercher si le tétrahydrofuranne favoriserait la réaction de Würtz « consécutive », seule.

L'étude systématique de cette question demanderait un très grand nombre d'expériences, aussi avons-nous cherché à montrer, sur quelques exemples, qu'il était possible de réaliser dans le tétrahydrofuranne, des réactions de Würtz consécutives qui ne se font pas du tout ou qui se font mal dans l'éther. Faisons auparavant une brève mise au point de cette question. Le bromure d'allyle ⁽⁹²⁾ ⁽⁹³⁾ ⁽⁹⁴⁾ et le bromure de propargyle ⁽²⁾ ⁽⁹⁵⁾ agissent dans l'éther sur les organomagnésiens saturés, α -éthyléniques et phényliques, mais il n'est pas possible de connaître leur comportement vis-à-vis des magnésiens vinyliques dans l'éther puisque ces derniers ne peuvent s'obtenir qu'au sein du tétrahydrofuranne. Dans l'éther, et en absence de catalyseurs métalliques (chlorure cuivreux, cyanure cuivreux...), le bromure de propargyle est sans action sur le bromure de propargylmagnésium ⁽²⁾ et dans ces conditions le bromure d'allyle est, lui aussi, pratiquement sans action ⁽⁹⁶⁾. Toujours en l'absence de catalyseurs, et dans l'éther le bromure de propargyle ⁽⁹⁷⁾ ⁽⁹⁸⁾ et le bromure d'allyle ⁽⁹⁹⁾ sont sans action sur les magnésiens acétyléniques, même après un long temps de chauffage, mais la réaction s'effectue avec de bons rendements en présence de catalyseurs ⁽⁹⁸⁾ ⁽⁹⁹⁾.

Nous avons donc étudié, en utilisant le tétrahydrofuranne comme solvant réactionnel :

1° l'action du bromure de propargyle sur le bromure de vinylmagnésium (le bromure d'allyle agit avec de bons rendements sur ce magnésien ⁽¹⁰⁰⁾) ;

2° l'action du bromure de propargyle sur le bromure d'allényl-

⁽⁹²⁾ A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 988.

⁽⁹³⁾ Ch. PRÉVOST et J. DAUJAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 588.

⁽⁹⁴⁾ M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, 1157.

⁽⁹⁵⁾ K. N. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1798.

⁽⁹⁶⁾ L. CROMBIE, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4338.

⁽⁹⁷⁾ V. GRIGNARD et TCHAO, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 721.

⁽⁹⁸⁾ W. J. GENSLER et G. R. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4601.

⁽⁹⁹⁾ J. P. DANEHY, D. B. KILLIAN et J. A. NIEUWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 611.

⁽¹⁰⁰⁾ H. NORMANT, *C. R.*, 1954, **239**, 1811.

magnésium (le magnésien correspondant au bromure de propargyle possède une structure allénique ⁽⁹¹⁾) ;

3° l'action du bromure d'allyle sur le bromure d'allénylmagnésium et sur le bromure d'éthylallénylmagnésium ⁽⁹¹⁾ ;

4° l'action du bromure d'allyle et du bromure de propargyle sur le magnésien du phénylacétylène ;

5° l'action du bromure de propargyle et du bromo-3 pentyne-1 sur le bromure d'allyl-magnésium.

Mode opératoire. — L'organomagnésien est préparé dans l'éther (sauf évidemment pour le bromure de vinylmagnésium). Le ballon est refroidi par un bain glace-sel et le tétrahydrofuranne est versé goutte à goutte ; on constate un fort échauffement. Il est possible ensuite de distiller l'éther ou bien d'opérer en milieu éther-tétrahydrofuranne ; en effet, la présence de l'éther ne gêne pas la réaction et il suffit d'une faible quantité de tétrahydrofuranne (50-100 cm³) pour que la réaction se fasse.

L'halogénure est alors versé goutte à goutte, à température ordinaire, sauf dans le cas des halogénures α -acétyléniques. Avec ces derniers, il faut opérer entre 0° et 10° C, avec un grand excès de magnésien afin que la réaction normale ne soit pas gênée par la réaction de l'hydrogène de la fonction acétylénique. Souvent, le bromure de magnésium précipite brusquement et il est nécessaire alors de refroidir énergiquement pour éviter une brutale élévation de température, il est donc préférable d'amorcer cette précipitation en ajoutant, peu après le début de l'addition, quelques cristaux de bromure de magnésium.

L'addition terminée, on agit pendant 2 ou 3 heures, puis on hydrolyse. La couche organique est séparée et après les traitements habituels, suivis d'un entraînement à la vapeur d'eau, le carbure ou le mélange de carbures est distillé. Si les produits obtenus renferment des traces d'halogénures, il faut les traiter par une solution diluée d'ammoniaque.

Séparation du mélange de carbures alléniques et acétyléniques. — Nous obtenons, en effet, quand intervient le bromure de propargyle (ou homologues) ou le bromure d'allénylmagnésium (ou homologues), un mélange de carbures allénique et acétylénique, ce qui est dû, dans le premier cas, à une transposition propargylique partielle dont la possibilité dans les substitutions nucléophiles a été démontrée par les travaux de Gaudemar ⁽²⁾ et, dans le second cas, à une transposition rétropropargylique partielle, mise également en évidence dans certains cas de substitution électrophile ⁽²⁾ ⁽⁴⁸⁾. Lorsque nous avons observé une transposition (propargylique ou rétropropargylique),

nous avons séparé le composé acétylénique et le composé allénique, soit au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal, soit au moyen du nitrate d'argent en solution alcoolique.

Séparation au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal et régénération du carbure acétylénique à partir du précipité ⁽¹⁰¹⁾. — Cette technique est connue depuis longtemps, mais le mode opératoire est toujours décrit très brièvement, c'est pourquoi nous pensons qu'il peut être utile de le détailler ici.

Dans un ballon de 2 litres à trois tubulures, 60 g de chlorure cuivreux technique sont recouverts de 200 cm³ d'eau distillée. Après addition de 5 cm³ d'acide formique (la coloration devient bleue), puis chauffage à l'ébullition durant quelques minutes, la couche supérieure est éliminée et le précipité lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que la couche aqueuse demeure incolore. Le ballon est muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome.

3 ou 4 g de sulfate d'hydrazine sont ajoutés et l'ammoniaque (solution à 22° B) est versée assez rapidement jusqu'à dissolution complète du précipité (environ 300 cm³). La solution est alors limpide et faiblement colorée en jaune ; 300 cm³ d'alcool à 95° lui sont ajoutés.

Une solution dans l'alcool du mélange de carbures à séparer renfermant approximativement 1/6 mol. g d'acétylénique vrai (pourcentage déterminé par dosage) est versé goutte à goutte dans le réactif préparé ci-dessus. Il se forme un précipité abondant, de coloration jaune vif, constitué par l'acétylure cuivreux. Le précipité est essoré, puis lavé plusieurs fois à l'alcool et à l'eau distillée.

Ne pas dessécher complètement, car risque d'explosion. Ce précipité, placé dans un ballon de 1 litre, est recouvert d'eau distillée et les impuretés qui peuvent y subsister sont entraînées à la vapeur d'eau.

Après refroidissement, une solution de cyanure de sodium (50 g) dans l'eau distillée est versée dans le ballon et le carbure acétylénique vrai ainsi régénéré est entraîné à la vapeur d'eau.

Le carbure est extrait à l'éther, séché sur chlorure de calcium et distillé.

Cette séparation est pratiquement quantitative.

La distillation des eaux-mères restantes fournit, en tête, l'azéotrope carbure allénique-alcool. Cette fraction est traitée par une grande quantité d'eau, et il faut ajouter un peu d'éther pour faciliter la décantation. Cette couche étherée, après lavage abondant à l'eau pour enlever l'alcool résiduel, est séchée, puis distillée.

⁽¹⁰¹⁾ Ch. MOUREU, Ch. DUFFRAISSE et J. R. JOHNSON, *Ann. Chim.*, 1927, 7, 34.

Séparation des carbures acétylénique et allénique au moyen du nitrate d'argent en solution alcoolique. — Cette méthode est employée lorsque le pourcentage d'acétylénique dans le mélange est peu élevé (20 à 30 p. 100) ; en effet, la solubilité du nitrate d'argent dans l'alcool absolu étant faible, il serait nécessaire, pour un fort pourcentage d'acétylénique, d'opérer sur plusieurs litres de solution.

La proportion d'acétylénique vrai ayant été déterminée par dosage, le mélange est alors traité par un léger excès de nitrate d'argent alcoolique. Deux molécules de nitrate d'argent sont nécessaires pour éliminer une molécule d'acétylénique, le dérivé argentique pouvant correspondre à la formule $R - C \equiv C - Ag, NO_3Ag$. Il convient d'employer de l'alcool absolu, ou à la rigueur de l'alcool à 95°, et d'agiter vigoureusement pour éviter la formation d'un précipité gommeux. Après filtration, la solution alcoolique est traitée par un grand excès d'eau, ou distillée pour obtenir en tête l'azéotrope carbure allénique-alcool. L'extraction et la purification finale s'effectuent comme dans la méthode précédente. Remarquons aussi qu'il est possible de régénérer l'acétylénique à partir du précipité argentique.

Résultats expérimentaux.

1° Action du bromure de propargyle sur le bromure de vinyl-magnésium ⁽³⁰⁾. — Cette réaction nous a posé certains problèmes ; d'une part, les produits obtenus contiennent toujours du bromure de propargyle bien que nous ayons utilisé un grand excès de magnésien vinylique (deux à trois molécules pour une molécule de bromure), et d'autre part, la séparation du mélange de carbures et du tétrahydrofuranne est délicate, le meilleur moyen étant d'ajouter du dichloréthane ou du xylène, et de laver abondamment à l'eau pour éliminer le tétrahydrofuranne.

Nous avons obtenu avec un rendement global de 40 p. 100 un mélange d'allylacétylène et de vinylallène ; le dosage d'acétylénique vrai révèle 36 à 40 p. 100 du premier carbure.

Nous avons séparé ces deux carbures.

Pentatriène-1,3,4 : $CH_2 = CH - CH = C = CH_2$ (isolé par l'une et l'autre des deux méthodes) :

$$E = 49^\circ ; n_D^{19} = 1,4719 ; d_4^{19} = 0,717. RM_{th} = 23,89. RM_{exp} = 25,75.$$

Spectre infra-rouge : 1 930 cm^{-1} , 1 700 cm^{-1} , 845 cm^{-1} ($-CH - C = CH_2$) ; 1 620 cm^{-1} , 985 cm^{-1} , 900 cm^{-1} ($-CH = CH_2$).

Pentène-1 yne-4 : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (isolé par la méthode au chlorure cuivreux ammoniacal) :

$$E = 42^{\circ}\text{--}43^{\circ}; n_{\text{D}}^{19} = 1,4194; d_4^{19} = 0,732. \text{RM}_{\text{th}} = 22,76. \text{RM}_{\text{exp}} = 22,80.$$

Spectre infra-rouge : $1\,640\text{ cm}^{-1}$, 995 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{CH}_2$) ; $3\,250\text{ cm}^{-1}$, $2\,120\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$).

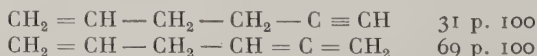
Leurs constantes physiques sont en bon accord avec celles données par la littérature ⁽⁷²⁾ ⁽¹⁰²⁾.

2° Action du bromure de propargyle sur le bromure d'allényl-magnésium (magnésien correspondant au bromure de propargyle). — En ajoutant à deux molécules de bromure d'allénylmagnésium préparé dans l'éther ⁽⁶⁾, du tétrahydrofuranne, puis une molécule de bromure de propargyle, on obtient avec des rendements atteignant 60 p. 100 un mélange de carbures acétyléniques et alléniques, semblable au point de vue spectre infra-rouge au mélange obtenu par action directe du magnésium sur le bromure de propargyle, au sein du tétrahydrofuranne et dont l'étude détaillée sera faite plus loin.

$$E = 87^{\circ}\text{--}91^{\circ}; n_{\text{D}}^{20} = 1,4458; d_4^{19} = 0,825.$$

Spectre infra-rouge : $1\,945\text{ cm}^{-1}$, 850 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$) ; $3\,250\text{ cm}^{-1}$, $2\,120\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$).

3° Action du bromure d'allyle sur le bromure d'allényl-magnésium et sur le bromure d'éthylallényl-magnésium (magnésien correspondant au bromo-3 pentyne-1). — Nous avons nous-même constaté que le bromure d'allyle n'agit pas sur le bromure de propargylmagnésium dans l'éther, même après un chauffage à reflux de quelques heures. Mais en présence de tétrahydrofuranne, la réaction a lieu et nous avons obtenu, avec un rendement de 75 p. 100, le mélange de carbures ($E = 70^{\circ}\text{--}75^{\circ}\text{ C}$) :



que nous avons séparé par action du chlorure cuivreux ammoniacal.

Hexène-1 yne-5 ⁽¹⁰³⁾ :

$$E = 70^{\circ}\text{ C}; n_{\text{D}}^{20} = 1,4318; d_4^{20} = 0,756. \text{RM}_{\text{th}} = 27,38. \text{RM}_{\text{exp}} = 27,43.$$

⁽¹⁰²⁾ M. BERTRAND, *C. R.*, 1958, **247**, 824.

⁽¹⁰³⁾ P. TAUSZ, *Centralblatt*, 1919, 125.

Spectre infra-rouge : $2\,120\text{ cm}^{-1}$, $3\,260\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) ; $1\,642\text{ cm}^{-1}$, 995 cm^{-1} , 912 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 89,93 ; H, 10,06. — Calc. : C, 90,0 ; H, 10,0.

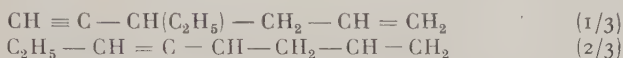
Hexatriène-1,2,5 :

$E = 75^\circ\text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4476$; $d_4^{20} = 0,746$. $\text{RM}_{\text{th}} = 28,50$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 28,70$.

Spectre infra-rouge : $1\,950\text{ cm}^{-1}$, $1\,695\text{ cm}^{-1}$, 845 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$) ; $1\,642\text{ cm}^{-1}$, 992 cm^{-1} , 910 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Avec le bromure d'éthylallénylmagnésium, le bromure d'allyle donne avec un rendement de 65 p. 100 le mélange de carbures :

($E = 112^\circ\text{--}120^\circ\text{ C}$) :



Nous avons effectué leur séparation au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal.

Éthyl-3 hexène-5 yne-1 :

$E = 100^\circ\text{--}111^\circ\text{ C}$; $n_D^{15} = 1,4289$; $d_4^{15} = 0,763$. $\text{RM}_{\text{th}} = 36,61$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 36,60$.

Spectre infra-rouge : $3\,260\text{ cm}^{-1}$, $2\,120\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) ; $1\,645\text{ cm}^{-1}$, 995 cm^{-1} , 915 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Octatriène-1,4,5 :

$E = 119^\circ\text{--}120^\circ\text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4542$; $d_4^{20} = 0,767$. $\text{RM}_{\text{th}} = 37,74$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 38,14$.

Spectre infra-rouge : $1\,960\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$) ; $1\,645\text{ cm}^{-1}$, 992 cm^{-1} , 915 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

REMARQUE. — Il est normal d'obtenir un pourcentage élevé de carbure allénique, que l'action sur l'ion mésomère ($\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2$)⁺ se fasse par l'intermédiaire de la particule $\text{CH}^{\delta_1-} \cdots \text{C} \cdots \text{CH}^{\delta_1'-} - \text{MgX}_2$ ou par celui du carbanion $\text{CH}_2^{\delta-} \cdots \text{C} \cdots \text{CH}^{\delta'-}$; en effet, dans le carbanion δ' est supérieur à δ (⁹¹), et la répartition des charges est comparable sur la particule $\text{CH}_2^{\delta_1-} \cdots \text{C} \cdots \text{CH}^{\delta_1'-} - \text{MgX}_2$. Il en est de même dans le cas du bromure d'éthylallényl-magnésium.

4° Action du bromure d'allyle et du bromure de propargyle sur le magnésien du phénylacétylène. — L'action du bromure de

propargyle sur ce magnésien, en présence du tétrahydrofuranne, nous a permis de préparer, après un chauffage à reflux de 3 heures, du phényl-1 pentadiyne-1,4. avec un rendement de 22 p. 100 : $C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - C \equiv CH$.

$E_{13\text{ mm}} = 110^\circ\text{ C}$; $n_D^{20} = 1,5746$; $d_4^{20} = 0,979$. $RM_{th} = 45,27$.
 $RM_{exp} = 47,23$.

Spectre infra-rouge : $2\,250\text{ cm}^{-1}$ ($-C \equiv C-$) ; $3\,260\text{ cm}^{-1}$, $2\,120\text{ cm}^{-1}$ ($-C \equiv CH$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 94,43 ; H, 5,78. — Calc. : C, 94,30 ; H, 5,70.

L'action de la potasse alcoolique l'isomérise en phényl-1 penta-
 diyne-1,3 : $C_6H_5 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$ dont les constantes sont
 en très bon accord avec celles données par Ch. Prévost ⁽¹⁰⁴⁾.

Avec le bromure d'allyle, dans les mêmes conditions opératoires
 que celle de l'expérience précédente, nous avons obtenu le phényl-1
 pentène-4 yne-1 avec un rendement de 17 p. 100 ; ce rendement peut
 atteindre 60 p. 100 en prolongeant le temps de chauffage (10-12 heu-
 res) : $C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH = CH_2$.

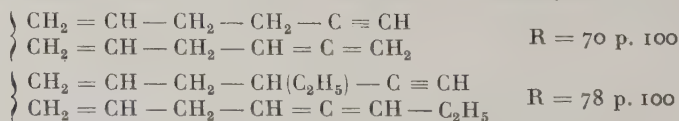
$E_{12\text{ mm}} = 97^\circ\text{ C}$; $n_D^{18} = 1,5616$; $d_4^{18} = 0,947$. $RM_{th} = 46,87$.
 $RM_{exp.} = 48,61$.

Spectre infra-rouge : $2\,250\text{ cm}^{-1}$ ($-C \equiv C-$) ; $1\,642\text{ cm}^{-1}$, 985 cm^{-1} ,
 910 cm^{-1} ($-CH = CH_2$) ; $1\,600\text{ cm}^{-1}$, $1\,575\text{ cm}^{-1}$ ($-C_6H_5$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 92,85 ; H, 7,24. — Calc. : C, 92,96 ; H, 7,04.

Ces constantes sont en bon accord avec celles du phényl-1 pen-
 tène-4. yne-1 obtenu en catalysant la réaction par le chlorure cui-
 vreuse ⁽¹⁰⁵⁾.

**5° Action du bromure de propargyle et du bromo-3 pen-
 tyne-1 sur le bromure d'allyl-magnésium.** — Nous avons vérifié
 que ces réactions peuvent se faire dans l'éther, mais nous avons
 constaté, en menant parallèlement deux expériences, donc en opérant
 dans des conditions réactionnelles aussi semblables que possible, que
 l'action est plus rapide en ajoutant du tétrahydrofuranne. Le bro-
 mure d'allyl-magnésium a été préparé dans l'éther en observant les
 précautions d'usage ⁽³⁾ ; nous avons obtenu les mélanges de carbures :



⁽¹⁰⁴⁾ Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 1928, **40**, 374.

⁽¹⁰⁵⁾ H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1447.

Dans les deux cas, ces mélanges ne renferment qu'une faible quantité de produit allénique (10-15 p. 100) alors que dans les expériences inverses vues précédemment, le pourcentage d'allénique était d'environ 70 p. 100.

Ce faible pourcentage en carbure allénique est en accord avec l'intervention prépondérante, dans ces réactions, des carbocations propargylique et éthylpropargylique : en effet, dans le carbocation $\text{CH}_2^{\delta_1+} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}^{\delta_2+}$, δ_1 est très supérieur à δ_2 puisque les réactions par ion carbénium se font sans transposition propargylique ⁽⁹¹⁾. La répartition des charges est analogue à celle-ci pour le carbocation $\text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CH}^{\delta_1+} \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}^{\delta_2+}$.

Mais l'obtention presque exclusive de carbures alléniques lors de l'action des halogénures propargyliques sur un magnésien saturé ⁽²⁾ et l'influence certaine de la nature de l'halogène dans une réaction voisine : halogénure allylique sur un magnésien saturé ⁽¹⁰⁶⁾ montrent qu'une explication aussi simple ne saurait convenir dans tous les cas.

Conclusion. — De ces expériences, nous pouvons conclure que le tétrahydrofuranne favorise l'action des bromures α -acétyléniques et α -éthyléniques sur le bromure d'allényl-magnésium et le bromure d'allyl-magnésium. Nous avons aussi montré que les magnésiens acétyléniques, qui sont les magnésiens les moins réactifs, pouvaient être attaqués par ces bromures, au sein du tétrahydrofuranne, sans utiliser de catalyseurs, le bromure d'allyle réagissant toutefois plus lentement que le bromure de propargyle.

Le tétrahydrofuranne accélère donc les réactions qui se font dans l'éther et en provoque d'autres, non réalisables dans l'éther.

Rôle du tétrahydrofuranne ⁽⁹¹⁾. — L'effet obtenu en substituant le tétrahydrofuranne à l'éther ne peut être attribué qu'à la plus grande « basicité » du tétrahydrofuranne : en effet, on ne peut pas invoquer la constante diélectrique du milieu ni la solvation un peu différente de X dans RX, car nous avons constaté qu'il en fallait peu dans beaucoup d'éther pour « catalyser » la réaction de soudure.

C'est donc très probablement en solvant plus énergiquement le métal que le tétrahydrofuranne resserre la couche électronique externe de ce dernier, augmentant ainsi le pouvoir électrophile de la particule métallique.

⁽¹⁰⁶⁾ M. ANDRAC, *C. R.*, 1961, **252**, 756.

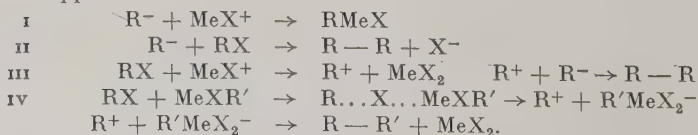
Réaction de Würtz concurrente et consécutive ; duplication des bromures α -acétyléniques par le magnésium au sein du tétrahydrofuranne. — Nos résultats expérimentaux montrent que la réaction (iv) est « catalysée », la réaction (iii), qui est une réaction très voisine, doit l'être aussi. Par contre, la réaction (ii), dans laquelle la particule métallique n'intervient pas, doit être pratiquement la même dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, ou dans tout autre solvant lorsque le magnésien susceptible de se former est soluble dans ce solvant ; en effet, lorsque le magnésien est très peu soluble ou insoluble dans le solvant, la réaction (ii) sera pratiquement supprimée au profit de la réaction (i). La duplication du bromure de cinnamyle apporte une confirmation à certaines de nos déductions ⁽⁹¹⁾.

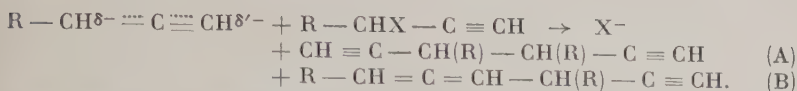
Dans l'éther, les seuls carbures décelables sont les deux « dicinnamyles » $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - C_6H_5$ et $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH(C_6H_5) - CH = CH_2$, à l'exclusion du troisième $CH_2 = CH - CH(C_6H_5) - CH(C_6H_5) - CH = CH_2$. La duplication s'est faite à peu près exclusivement selon (ii). C'est une attaque nucléophile $SN_2(PN)$ du bromure de cinnamyle par l'ion mésomère $C_6H_5 - CH^{\delta-} \cdots CH \cdots CH_2^{\delta'-}$ qui peut attaquer le carbone primaire par ses deux pôles, donc donner deux carbures. Dans l'attaque du bromure de cinamyle par le zinc, au sein du tétrahydrofuranne, on obtient les trois carbures. Or, la réaction (iii) faisant intervenir l'anion et le cation mésomères $C_6H_5 - CH^{\delta-} \cdots CH \cdots CH_2^{\delta'-}$ et $C_6H_5 - CH^{\delta_1+} \cdots CH \cdots CH_2^{\delta'_1+}$ doit conduire au mélange des trois carbures. Ce résultat confirme que le tétrahydrofuranne favorise la réaction (iii) ou (iv) et il est probable que la duplication du bromure de cinnamyle dans le tétrahydrofuranne est une réaction intermédiaire entre $SN_2(PN)$ et C^+ .

Ceci nous a incitée à étudier le mécanisme de duplication des bromures α -acétyléniques par le magnésium, dans le tétrahydrofuranne. Rappelons que dans l'éther, la duplication est pratiquement inexistante, alors qu'elle est exclusive dans le tétrahydrofuranne.

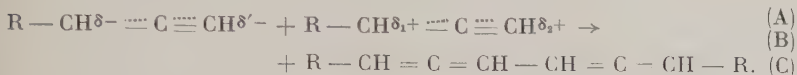
Nos expériences ont été effectuées sur le bromure de propargyle, puis sur le bromo-3 butyne-1. Si cette duplication se fait uniquement par un processus du type (ii), nous devons obtenir les deux carbures isomères :

Rappel :





Par contre, si elle se fait uniquement par un processus type (iii) (ou (iv)), ou bien par un processus intermédiaire entre (ii) et (iii), nous devons obtenir les trois carbures isomères :



Mode opératoire. — Dans un ballon de 500 cm³ équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une entrée d'azote sec, 8 g de magnésium (0,25 at.g + 2 g en excès) sont recouverts de 30 cm³ de tétrahydrofuranne, puis 1 g de chlorure mercurique et 1 cm³ d'halogénure pur sont ajoutés. Le contenu du ballon est porté pendant quelques instants à l'ébullition et une réaction assez vive se déclenche. Une solution de 0,5 mol.g d'halogénure dans 250 cm³ de tétrahydrofuranne est alors versée goutte à goutte, tout en maintenant la température du milieu réactionnel aux environs de 25° C. Le bromure de magnésium commence à précipiter peu après le début de l'addition. Après un repos d'une nuit, le produit de la réaction est versé dans de l'eau glacée contenant un peu de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther puis lavage à l'eau de la couche étherée pour éliminer le tétrahydrofuranne, la majeure partie de l'éther est distillée et les carbures sont entraînés à la vapeur d'eau.

Résultats expérimentaux. — **Cas du bromure de propargyle.** — Nous avons obtenu, avec un rendement de 60 p. 100, un mélange de carbures :

$$E = 87^{\circ}-91^{\circ} C; n_D^{20} = 1,4429.$$

Spectre infra-rouge : 3 250 cm⁻¹, 2 120 cm⁻¹ (—C ≡ CH) ; 1 940 cm⁻¹, 1 700 cm⁻¹, 850 cm⁻¹ (—CH = C = CH₂).

Dosage d'acétylénique vrai : 80 p. 100 (en comptant deux fonctions acétylénique vrai par molécule).

L'essai au fil de cuivre montre l'absence de brome dans les produits préparés.

La séparation des constituants du mélange par distillation fractionnée s'étant avérée impossible, par suite de l'instabilité des produits alléniques, nous avons eu recours aux méthodes chimiques de séparation : méthodes utilisant le chlorure cuivreux ammoniacal ou le nitrate d'argent en solution alcoolique.

Le spectre infra-rouge du produit régénéré à partir du précipité cuivreux ne présente aucune raie correspondant à un groupement allénique. Le carbure obtenu s'identifie au bipropargyle ⁽¹⁰⁷⁾ dont cette préparation constitue une nouvelle synthèse :



$E = 88^\circ \text{C}$; $n_D^{14} = 1,4419$; $n_D^{20} = 1,3870$; $d_4^{14} = 0,805$. $\text{RM}_{\text{th}} = 25,78$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 25,63$.

Spectre infra-rouge : $2\,250\text{ cm}^{-1}$, $2\,120\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 92,31; H, 7,92. — Calc. : C, 92,31; H, 7,69.

Le bipropargyle peut donner un dimagnésien, ce qui nous a permis de préparer, par condensation avec CH_3CHO , vraisemblablement le mélange des diastéréoisomères du décadiyne-3,7 diol-2,9 : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$. $F = 78^\circ\text{--}82^\circ \text{C}$.

Spectre infra-rouge : $3\,300\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CHOH}$) — ; $2\,250\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{C}-$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,96; H, 8,58. — Calc. : C, 72,20; H, 8,43.

Le spectre infra-rouge de la fraction non acétylénique, obtenue par l'une ou l'autre des deux méthodes, présente les raies caractéristiques de la fonction allénique : $1\,940\text{ cm}^{-1}$, $1\,700\text{ cm}^{-1}$ et 850 cm^{-1} , avec un abaissement dans les fréquences dû à la conjugaison. Mais nous n'avons pas pu déterminer avec précision les constantes du biallényle, étant donné l'extrême instabilité de ce produit.

D'après ces résultats expérimentaux, il semblerait que se forment les carbures A et C, à l'exclusion du carbure B. Mais nous verrons plus loin qu'il est très plausible de supposer une isomérisation rapide de B en C, sous l'influence des traitements d'extraction ou des traitements chimiques de séparation.

Cas du bromo-3 butyne-1. — Nous avons obtenu, avec un rendement de 50 p. 100, un mélange de carbures jaunissant rapidement à l'air.

$E = 115^\circ\text{--}120^\circ \text{C}$; $n_D^{20} = 1,4467$.

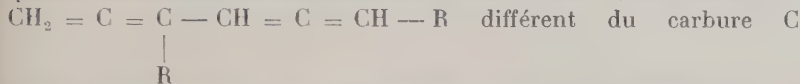
Spectre infra-rouge : $3\,250\text{ cm}^{-1}$, $2\,120\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$) ; $1\,965\text{ cm}^{-1}$, $1\,730\text{ cm}^{-1}$, 870 cm^{-1} , $1\,950\text{ cm}^{-1}$?

ce qui peut signifier la présence à la fois de $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} -$ et de $-\text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{R}$, éventuellement conjugués avec d'autres fonctions.

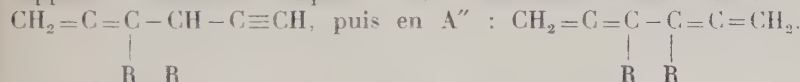
⁽¹⁰⁷⁾ R. LESPIEAU, *Ann. Chim.* [8], **27**, 152.

(Notons que le spectre infra-rouge des produits de duplication du bromo-3 pentyne-1 ($E = 70^{\circ}$ - 75° , 15 mm) présente les mêmes caractéristiques). La chromatographie en phase vapeur nous a montré que la fraction $E = 115^{\circ}$ - 120° contient trois produits, mais l'importance relative de la seconde et de la troisième bande varie énormément en fonction du temps.

Ces constatations, ainsi que le fait, démontré par chromatographie en phase vapeur, que la fraction régénérée à partir du précipité cuivreux renferme deux produits, permettent de supposer, par exemple, que cette expérience fournit uniquement les carbures A et B et que B s'isomériserait ultérieurement en un carbure B', de structure :



attendu normalement, mais présentant comme lui les caractères d'un composé bi-allénique conjugué. Mais il est tout aussi possible de supposer l'obtention unique de A, s'isomérisant d'abord en A' :



Hydrogénation du mélange de carbures de duplication du bromo-3 butyne-1. — Les méthodes employées jusque-là ne nous ayant pas permis de prouver la présence des trois carbures prévus A, B, C ou celle de certains d'entre eux, nous avons pensé à identifier ces carbures au moyen des carbures saturés correspondants : en effet, par hydrogénation complète, les carbures de duplication doivent nous conduire respectivement :

A, A', A'' au diméthyl-3,4 hexane,

B, B' au méthyl-3 heptane,

C à l'octane normal.

Mode opératoire. — Après avoir obtenu les carbures en solution tétrahydrofurannique, nous avons remplacé progressivement le tétrahydrofuranne par de l'acétate d'éthyle purifié, l'addition de chaque fraction de ce dernier solvant étant suivie d'un lavage à l'eau.

Nous avons ensuite hydrogéné sous pression, en présence de nickel de Raney et en chauffant à 100° - 120° C.

D'autre part, nous avons préparé chacun des trois carbures saturés de référence par hydrolyse du magnésien correspondant.

RÉSULTATS. — La chromatographie en phase vapeur du mélange de carbures saturés obtenus ($E = 117^{\circ}$ - 126° C) nous a permis de montrer, sans ambiguïté, qu'il est constitué par les trois carbures saturés

attendus ; le pourcentage de chacun de ces carbures dans le mélange est approximativement de :

- 50 p. 100 pour l'octane normal,
- 40 p. 100 pour le méthyl-3 heptane,
- 10 p. 100 pour le diméthyl-3,4 hexane.

Conclusion. — La duplication des bromures α -acétyléniques $R - CHBr - C \equiv CH$, dans le tétrahydrofuranne, donne naissance aux trois carbures prévus. Le mécanisme de cette réaction semble très complexe. Examinons la répartition des charges sur le carbanion et le carbocation éventuellement mis en jeu dans cette réaction : nous avons déjà vu que dans le cas de l'ion propargyle, la répartition des charges est la suivante :

pour le carbanion : $CH_2^{\delta-} \cdots C \equiv CH^{\delta'-}, \delta' > \delta,$

pour le carbocation : $CH_2^{\delta,+} \cdots C \equiv CH^{\delta_2+} \delta_1 > \delta_2.$

Passons à l'homologue supérieur du bromure de propargyle :

$CH_3 - CH^{\delta-} \cdots C \equiv CH^{\delta'-}$ possède des charges encore plus dissymétriques que celles du carbanion propargyle : $\delta' \gg \delta$, par contre, le carbocation $CH_3 - CH_1^{\delta,+} \cdots C \equiv CH^{\delta_2+}$ possède des charges moins dissymétriques que le carbocation propargyle, et δ_1 et δ_2 peuvent être supposés voisins.

Placés entre les deux possibilités extrêmes : réaction type (ii) et réaction (C⁺), nous voyons que seul un mécanisme avec contribution prépondérante de réaction (C⁺) est compatible avec les pourcentages comparables de produit biallénique et de produit monoacétylénique monoallénique obtenus expérimentalement. De même que dans l'éther, la réaction (ii) n'intervient pratiquement pas dans le tétrahydrofuranne. Ceci confirme que la réaction (ii) ne subit aucune influence de la part du tétrahydrofuranne, par contre ce dernier favorise nettement les réactions (iii) et (iv).

Malgré ces déductions, le mécanisme de la duplication des bromures α -acétyléniques n'est pas complètement élucidé, car un mécanisme (C⁺) pur devrait nous donner un pourcentage un peu plus grand de produit mixte que de produit biallénique.

Conclusions générales des expériences dans le tétrahydrofuranne. — Le tétrahydrofuranne favorise les réactions de Würtz concurrente et consécutive et les faits expérimentaux observés s'expliquent bien en imputant cet effet à sa « basicité » plus grande que celle de l'éther.

Du point de vue pratique, ces expériences constituent des méthodes de préparation commodées pour obtenir des carbures alléniques, acétyléniques et biacétyléniques.

II. — Formation et réactions des organométalliques dans le tétrahydropyranne.

Ce solvant possédant une basicité du même ordre que celle du tétrahydrofuranne, nous devons observer des réactions semblables, dans l'attaque du magnésium et de l'aluminium par les bromures α -acétyléniques et α -éthyléniques.

A. Organomagnésiens. — Le bromure de propargyl-magnésium ne se forme pas dans le tétrahydropyranne : le bromure de propargyle fournit uniquement le mélange de carbures de duplication, en tous points analogues à celui obtenu, par la même action, dans le tétrahydrofuranne.

B. Organoaluminiques. — Le bromure de propargyle attaque facilement l'aluminium au sein du tétrahydropyranne, jusqu'à disparition pratiquement complète du métal mis en quantité stœchiométrique, et la condensation de l'organométallique formé, avec l'acétone, nous a fourni le méthyl-2 pentyne-4 ol.2 avec un rendement de 75 p. 100 : $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ ⁽⁹⁾.

$E = 74^\circ/115 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4380$; $d_4^{20} = 0,883$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 29,15$. $\text{RM}_{\text{th}} = 29,36$.

Spectre infra-rouge : $3\,300 \text{ cm}^{-1}$, bande très large ($-\text{OH}$) ; $2\,120 \text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,58 ; H, 10,17. — Calc. : C, 73,53, H, 10,20.

La présence éventuelle d'une faible quantité de produit de doublement est très difficile à déceler car le solvant a même point d'ébullition que le bipropargyle, mais puisque la totalité de l'aluminium est consommé et que l'alcool s'obtient avec un très bon rendement, la formation d'une réaction de duplication est fort improbable.

Sans qu'il soit nécessaire d'insister davantage, on voit que le tétrahydropyranne se comporte, dans le domaine de notre étude, comme le tétrahydrofuranne.

III. — Formation et réactions des organométalliques dans le γ -dihydropyranne.

A. Organomagnésiens. — Nous venons de voir que le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne favorisaient la réaction de Würtz au détriment de la réaction de Grignard, ce qui empêche de préparer le

bromure de propargyl-magnésium et le bromure d'allyl-magnésium dans ces solvants. Nous avons voulu étudier le comportement d'un solvant théoriquement moins basique qu'eux, le γ -dihydropyranne.

Les premières expériences effectuées sur le bromure d'allyle nous ont montré que l'organomagnésien se forme avec des rendements convenables et qu'il est très peu soluble dans ce solvant. Nous avons alors pensé à comparer étroitement cette réaction magnésienne avec celle obtenue dans l'éther. Cette comparaison a été effectuée en déterminant par dosage la quantité de magnésien formé dans chacun de ces solvants, pour un halogénure donné et dans des conditions expérimentales identiques.

Dosage. — Il s'effectue selon la méthode décrite par Gilman ⁽¹⁰⁸⁾. 0,12 g de magnésium sont attaqués par 0,1 mol.g d'halogénure, dans une quantité donnée de solvant. L'attaque terminée, un peu de solvant est ajouté pour solubiliser le précipité et le magnésium restant est soigneusement éliminé. Le produit réactionnel est versé dans de l'eau glacée ; après addition de la quantité théorique d'acide chlorhydrique de titre connu, on dose en retour, en présence de phénolphthaléine, par de la soude, de titre connu.

Résultats : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{MgBr}$.

Dans l'éther (200 cm³ pour 0,1 mol.g), T = 5° C.. R = 70 p. 100
 Dans le γ -dihydropyranne (mêmes conditions)..... R = 84 »

$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{MgCl}$:

Dans l'éther (200 cm³ pour 0,1 mol.g), T = 20° C. R = 52 »
 Dans le γ -dihydropyranne (mêmes conditions)..... R = 70 »
 Dans l'éther (100 cm³ pour 0,1 mol.g), T = 20° C. R = 29 »
 Dans le γ -dihydropyranne (mêmes conditions)..... R = 62 »

D'autre part, dans chaque cas, la pesée du magnésium restant nous a donné un résultat très proche du rendement trouvé par dosage.

De ces résultats nous pouvons conclure tout d'abord que, dans des conditions expérimentales aussi semblables que possible, les rendements en bromure d'allyl-magnésium ou en chlorure de tertiobutyl-magnésium sont meilleurs dans le γ -dihydropyranne que dans l'éther. De plus, il est à remarquer que, lorsque l'opération est conduite en solution deux fois plus concentrée, le rendement du magnésien dans le γ -dihydropyranne est peu affecté, alors que celui du magnésien dans l'éther est fortement abaissé ; ceci s'explique aisément : en effet, l'organomagnésien étant très peu soluble dans le γ -dihydropyranne,

⁽¹⁰⁸⁾ H. GILMAN et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1576.

l'influence de la dilution est faible, il n'en est pas de même dans l'éther, car le magnésien est assez soluble dans ce solvant.

Réaction de Würtz consécutive. — Nous venons de voir que la réaction de Würtz concurrente est peu importante lors de l'attaque du magnésium par le bromure d'allyle, il reste à voir si la réaction de Würtz consécutive a lieu dans ce solvant.

Le bromure d'allyle réagit sur le bromure d'allyl-magnésium préparé dans le γ -dihydropyranne et le biallyle est obtenu avec de bons rendements (75-80 p. 100).

Synthèse de quelques alcools à partir d'organomagnésiens préparés dans le γ -dihydropyranne. — **Mode opératoire.** — Nous avons utilisé une dilution (800 cm³ de solvant par mole d'halogénure) intermédiaire entre la solution permettant d'obtenir de très bons rendements et la dilution limite au-dessous de laquelle la réaction est empêchée par le précipité compact du magnésien formé. D'ailleurs, à la distillation, nous trouvons un peu de biallyle, mais avec un rendement toujours inférieur à 25 p. 100. La préparation s'effectue selon le mode opératoire classique utilisé pour les organomagnésiens.

REMARQUE. — Dans le cas du bromure de propargyle, nous avons observé, en opérant à une température supérieure à 10° C, la transformation du bromure de propargyl-magnésium en magnésien du propyne : $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{MgBr}$, transposition signalée par Gaudemar ⁽²⁾ lors de la préparation du bromure de propargyl-magnésium, dans l'éther, à température supérieure à 20° C.

La condensation du dérivé carbonylé (0,7 mole pour 1 mole d'halogénure mis en jeu) est effectuée à 0° C.

Résultats. — **Heptène-1 ol-4** : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{C}_3\text{H}_7$ ⁽¹⁰⁹⁾.

$E = 152^\circ \text{C}$; $n_D^{20} = 1,4350$; $d_4^{20} = 0,838$. $\text{RM}_{\text{th}} = 35,58$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 35,50$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,48; H, 12,12. — *Calc.* : C, 73,68; H, 12,28.

Spectre infra-rouge : 3 320 cm⁻¹ (—OH); 1 642 cm⁻¹, 990 cm⁻¹, 915 cm⁻¹ (—CH = CH₂).

Rendement : 52 p. 100.

Méthyl-2 pentène-4 ol-2 : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ⁽¹¹⁰⁾
déjà préparé par l'intermédiaire du bromure d'allyl-magnésium, dans l'éther (rendement : 52 p. 100).

⁽¹⁰⁹⁾ H. R. HENZE, B. B. ALLEN et W. B. LESLIE, *J. Org. Chem.*, 1942, **7**, 329.

⁽¹¹⁰⁾ W. JAWORSKI, *Centralblatt*, 1908, 1412.

$E = 116^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4275$; $d_4^{20} = 0,828$. $RM_{th} = 30,96$. $RM_{exp} = 31,02$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,83; H, 12,13. — Calc. : C, 72,0; H, 12,0.

Spectre infra-rouge : $3\,320\text{ cm}^{-1}$ (— OH); $1\,642\text{ cm}^{-1}$, 990 cm^{-1} , 915 cm^{-1} (— CH = CH₂).

Rendement : 65 p. 100.

Diméthyl-2,2 hexanol-3 : $(CH_3)_3C - CHOH - C_3H_7$ ⁽¹¹¹⁾, le rendement de sa préparation par action du *n*-butyraldéhyde sur le chlorure de tertiobutylmagnésium dans l'éther est de 47 p. 100.

$E = 54^{\circ}/13\text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4280$; $d_4^{20} = 0,822$. $RM_{th} = 40,67$. $RM_{exp} = 40,69$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,68; H, 14,04 — Calc. : C, 73,85; H, 13,85.

Spectre infra-rouge : $3\,320\text{ cm}^{-1}$ (— OH).

Rendement : 60 p. 100.

Heptyne-2 ol-4 : $CH_3 - C \equiv C - CHOH - C_3H_7$.

$E = 78^{\circ}/18\text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4513$; $d_4^{16} = 0,889$. $RM_{th} = 33,93$. $RM_{exp} = 34,07$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,69; H, 10,73. — Calc. : C, 75,0; H, 10,71.

Spectre infra-rouge : $2\,250\text{ cm}^{-1}$ (— C $\equiv$ C —); $3\,320\text{ cm}^{-1}$ (— OH).

Rendement : 45 p. 100.

Méthyl-2 pentyne-3 ol-2 : $CH_3 - C \equiv C(OH)(CH_3)_2$ ⁽¹¹²⁾ qui peut être préparé par action de l'acétone sur le propyne, en présence de potasse, rendement : 55 p. 100.

$E = 45^{\circ}/17\text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4424$; $d_4^{20} = 0,884$. $RM_{th} = 29,36$. $RM_{exp} = 29,33$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,63; H, 10,17. — Calc. : C, 73,47; H, 10,20.

Spectre infra-rouge : $2\,250\text{ cm}^{-1}$ (— C $\equiv$ C —); $3\,320\text{ cm}^{-1}$ (— OH).

Rendement : 63 p. 100.

⁽¹¹¹⁾ J. B. CONANT, G. N. WEBB et W. C. MENDUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1253.

⁽¹¹²⁾ A. I. ZAKHAROVA, *C. A.*, 1948, 1871.

Heptyne-1 méthyl-4 ol-4 : $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$.

$E = 85^\circ/50 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4465$; $d_4^{20} = 0,876$. $\text{RM}_{\text{th}} = 38,60$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 38,48$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,92 ; H, 11,35. — *Calc.* : C, 76,19 ; H, 11,11.

Spectre infra-rouge : $2\,120 \text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C} \equiv \text{CH}$) ; $3\,300 \text{ cm}^{-1}$ (OH).

Rendement : 65 p. 100.

Ces expériences montrent qu'il est possible de préparer, dans des conditions ordinaires, et avec de bons rendements, des alcools β -éthyléniques, tertiobutyliques, α -acétyléniques et β -acétyléniques dans le γ -dihydropyranne.

B. Organoaluminiques. — Le bromure de propargyl-aluminium et le bromure d'allyl-aluminium se forment dans le γ -dihydropyranne et donnent des alcools avec de bons rendements.

Mais nous n'avons pas insisté dans ce sens, la préparation des aluminiques dans ce solvant n'offrant aucun avantage pratique par rapport à leur préparation dans l'éther ou le tétrahydrofuranne.

Conclusion. — Le γ -dihydropyranne, en diminuant la réaction de Würtz concurrente, se comporte apparemment comme un solvant moins basique que l'éther ; il favorise ainsi la formation d'organo-magnésien et la production d'alcool par condensation avec les dérivés carbonylés ; la réaction de Würtz consécutive ne semble pas diminuée.

Ces résultats, différents de ceux obtenus dans l'éther, nous paraissent provenir plutôt de l'insolubilité du magnésien que d'une plus faible « basicité » du γ -dihydropyranne.

IV. — Formation et réactions des organométalliques dans le furanne.

A. Organomagnésiens. — L'attaque directe du magnésium par un bromure α -acétylénique ou α -éthylénique, dans le furanne, ne se fait pas. Il faut au préalable effectuer l'attaque dans un solvant comme l'éther ou le tétrahydrofuranne. La réaction continue alors dans le furanne, mais elle est lente et gênée par le magnésien formé qui est pratiquement insoluble.

Signalons tout d'abord que ce procédé d'attaque a déjà été employé avec succès lors de la préparation des magnésiens vinyliques dans des solvants moins basiques que le tétrahydrofuranne ⁽³⁰⁾. D'autre

part, il est admis que le solvant ne prend pas part à l'amorce de la réaction, mais que son rôle est de rendre possible la continuation de la réaction en facilitant l'enlèvement du produit formé de la surface du métal, sinon le point d'attaque est obstrué et le métal désactivé⁽⁸¹⁾. Ce renouvellement de la surface se fera si l'ensemble « atome de magnésium attaqué-dipôle $R^{\delta+} \dots Br^{\delta-}$ » est énergiquement solvato par le solvant ; en effet, il faut une solvation suffisante pour arracher de la surface du métal le magnésien formé. Ce phénomène sera d'autant plus aisé que le solvant sera plus « basique », ce qui explique pourquoi le tétrahydrofurane réussit, là où l'éther échoue, dans la préparation des magnésiens. Il était donc à prévoir que dans le furanne, solvant très peu basique, l'attaque directe du magnésium par un halogénure, même propargylique ou allylique, ne se ferait pas. Par contre, après attaque du métal dans un solvant plus basique, la réaction peut se continuer plus facilement, étant donné les nombreux points d'attaque existant à la surface du métal.

1° Réactions de Würtz concurrençant la formation de magnésien. — L'étude de cette réaction a d'abord été effectuée avec le bromure d'allyle, puis ensuite avec l'iodure d'allyle. Les magnésiens formés ont été condensés avec la méthylpropylcétone.

Cas du bromure d'allyle. — 13 g de Mg (0,5 at.g + 1 g en excès) sont tout d'abord attaqués, au sein de l'éther anhydre, par 1 cm³ de bromure d'allyle (ou de propargyle), en présence de chlorure mercurique (1 g). Lorsque la réaction est calmée, l'éther est siphonné ; le métal est lavé deux fois avec du furanne, puis recouvert avec 50 cm³ de ce solvant. 0,5 mol.g de bromure d'allyle dissous dans 350 cm³ de furanne sont alors ajoutés goutte à goutte, à température ordinaire. Dès le début de l'addition, un précipité pâteux, blanc, apparaît. L'attaque est lente : après 24 heures, le précipité est devenu très abondant, mais il reste du magnésium.

La condensation, avec 0,35 mol.g de propylméthylcétone, est alors effectuée ; une vive réaction se déclenche, le précipité disparaît rapidement, puis le magnésium restant s'attaque jusqu'à disparition presque complète, en moins de 1 heure.

A l'hydrolyse, un faible dégagement gazeux se produit ; le poids de magnésium non attaqué est de 2 g. La distillation fournit 6 g de bromure d'allyle (0,05 mol.g), l'alcool attendu avec un rendement de 78 p. 100, mais aucune trace de biallyle n'est décelée.

Ces faits expérimentaux ne peuvent s'interpréter qu'en supposant que le bromure d'allyle est inactif vis-à-vis du magnésien formé qui enrobe le métal (rendant ainsi très difficile son attaque) ; il ne peut accéder au magnésium que lorsque la cétone réagit en donnant un

alcoolate soluble, ce qui permet alors la continuation de la réaction.

Cette expérience montre donc que la réaction de Würtz concurrente est inexistante dans le cas du bromure d'allyle.

Cas de l'iodure d'allyle. — 10 g de Mg « activé » (voir mode opératoire précédent) sont attaqués, à 15° C, par 0,4 mol.g d'iodure d'allyle dissous dans 300 cm³ de furanne, *donc dans des conditions tout à fait ordinaires*. Dès le début de l'introduction, un précipité pâteux apparaît et la réaction se fait, mais lentement. Au bout de 24 heures, il reste une quantité notable de magnésium.

0,4 mol.g de cétone sont alors additionnés goutte à goutte et immédiatement une réaction très vive se produit, il faut refroidir énergiquement. Le contenu du ballon devient limpide, puis l'attaque du magnésium se poursuit.

La distillation donne du biallyle avec un rendement de 20 p. 100 (ce résultat est en bon accord avec le poids de magnésium restant), 9 g (0,1 mol.g) de cétone et l'alcool attendu (rendement : 64 p. 100).

La réaction de Würtz concurrente intervient dans le cas de l'iodure d'allyle, mais pour une faible part.

2° Réaction de Würtz consécutive dans le cas du bromure d'allyle. — Étant donné les constatations faites lors de l'attaque directe du bromure d'allyle sur le magnésium, cette réaction a peu de chances de se faire.

10 g de Mg sont soumis à l'attaque de 0,4 mol.g de bromure d'allyle, au sein de 350 cm³ de furanne. Après 24 heures, une grande partie du magnésium a disparu.

Après introduction d'une nouvelle quantité de furanne destinée à rendre moins pâteux le contenu du ballon, une décantation sous azote est effectuée afin d'éliminer le magnésium restant.

0,2 mol.g de bromure d'allyle sont alors introduits et comme aucun effet thermique ne se produit pendant cette addition, nous avons ensuite chauffé à reflux du solvant, pendant 6 heures. Malgré cela, à l'hydrolyse, il se produit un dégagement gazeux et la distillation fournit uniquement du bromure d'allyle, sans déceler de biallyle. Le poids du bromure d'allyle (poids global récupéré diminué du poids des 0,2 mol.g ajoutés par la suite) est en très bon accord avec le poids de magnésium non attaqué.

En conclusion, cette étude (et les expériences réalisées ultérieurement avec les bromures α -acétyléniques, le bromure de cinnamyle et le bromure de benzyle, le confirmeront), nous montre que le furanne supprime les réactions de Würtz concurrente et consécutive, sauf dans le cas d'un halogénure à halogène extrêmement mobile, comme l'iodure d'allyle. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les

conclusions obtenues jusqu'ici dans ce travail, à savoir que moins un solvant est « basique », moins il favorise la réaction de duplication des halogénures.

Synthèse d'alcools dans le furanne par réaction de Saytzeff.

— Comme nous venons de le voir, la préparation d'un magnésien dans le furanne est très lente et gênée par la formation d'un précipité insoluble. Remarquons toutefois que l'attaque du métal peut être favorisée en ajoutant des quantités supplémentaires de solvant au fur et à mesure que le précipité s'épaissit et en agitant vigoureusement. Mais la disparition complète du métal demande beaucoup de temps, ce qui enlève à cette préparation une grande partie de son intérêt pratique.

Nos premières expériences, réalisées en introduisant le dérivé carbonylé au cours de l'attaque du magnésium, nous ayant donné des rendements satisfaisants en alcools, nous avons pensé à mener nos réactions dans le furanne, selon un processus analogue à celui de la réaction de Saytzeff.

En 1876, Saytzeff observa la formation d'alcools tertiaires en traitant des mélanges de cétones et d'halogénures d'alcoyle par le zinc ⁽¹¹³⁾. En 1899, Barbier remplaça le zinc par le magnésium et obtint des rendements en alcools d'environ 30 p. 100 ⁽¹¹⁴⁾. La découverte des magnésiens par Grignard ⁽¹¹⁵⁾ diminua l'intérêt pratique de cette réaction, sauf pour la préparation d'allylcarbinols à partir de certaines cétones aromatiques ou terpéniques ^(115 bis) ; elle a été récemment reprise dans le cas d'halogénures propargyliques ⁽⁹⁾ ⁽¹¹⁶⁾.

La réaction de Saytzeff est en général lente et pour donner des rendements convenables, en un temps réactionnel court, elle nécessite l'emploi, soit de zinc activé par attaque chlorhydrique, soit de poudre de magnésium traitée par le chlorure mercurique, comme le préconise Colonge ⁽¹¹⁷⁾, pour une réaction très voisine : la réaction de Reformatski.

Nos expériences ont porté sur divers halogénures α -éthyléniques, sur les halogénures benzyliques, les bromures α -acétyléniques, et quelques halogénures saturés. Le dérivé carbonylé antagoniste est l'acétone ou la méthylpropylcétone et plus rarement un aldéhyde, l'aldéhyde butyrique. Tous ces essais ont été effectués selon le mode

⁽¹¹³⁾ A. SAYTZEFF, *Ber.*, 1876, **9**, 33.

⁽¹¹⁴⁾ P. BARBIER, *C. R.*, 1899, **128**, 110.

⁽¹¹⁵⁾ V. GRIGNARD, *C. R.*, 1900, **130**, 1322.

^(115 bis) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, vol. V, p. 494.

⁽¹¹⁶⁾ Z. ZIELE et H. MEYER, *Ber.*, 1942, **75**, 356.

⁽¹¹⁷⁾ J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 730.

opérateur ci-dessous avec seulement des modifications concernant la température de réaction suivant le cas considéré.

Mode opératoire. — La réaction est effectuée dans un ballon de 500 cm³ à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'une entrée d'azote sec.

7 g de copeaux de magnésium (0,25 at.g + 1 g en excès), après avoir subi une attaque dans l'éther anhydre (voir p. 1116), sont soumis à l'action simultanée de 0,25 mol.g de cétone et de 0,25 mol.g d'halogénure, dissous dans 150 cm³ de furanne. Dès le début de l'introduction, la réaction se déclenche. Elle est faiblement exothermique pour un bromure et se déroule à 24°-25° C ; elle est plus rapide et plus exothermique pour un iodure, il faut, dans ce cas, maintenir la température aux environs de 15° C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Lorsqu'il s'agit d'un chlorure, le début de la réaction est lent, et pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut opérer à la température d'ébullition du furanne.

L'addition des réactifs dure environ 2 heures, puis il est préférable de laisser la réaction se terminer pendant quelques heures.

L'alcoolate formé est en général entièrement soluble dans le furanne ; ce composé est détruit à l'aide d'une solution glacée de chlorure d'ammonium ; l'alcool est ensuite extrait et purifié selon les méthodes habituelles.

REMARQUE. — L'attaque préliminaire du métal, dans l'éther, nous a paru nécessaire, même pour la réaction de Saytzeff, afin d'obtenir une réaction rapide, facile à mener et des rendements satisfaisants en alcools, mais elle n'est pas indispensable ; en effet, la cétone qui donne un alcoolate soluble dans le furanne doit suffire à renouveler les surfaces d'attaque créées par un initiateur, comme le chlorure mercurique, et permettre ainsi la continuation de la réaction.

C'est ce que nous avons constaté expérimentalement en traitant directement dans le furanne des copeaux de magnésium par des quantités équimoléculaires de bromure de propargyle et de propylméthylcétone, en présence de chlorure mercurique ; la réaction, lente à s'amorcer, est très vive ensuite, ce qui nécessite une surveillance attentive et le rendement en alcool est un peu plus faible que selon notre procédé (55 p. 100 au lieu de 70 p. 100).

Notre méthode constitue donc un moyen pratique et efficace de déclencher puis d'effectuer facilement, avec du magnésium ordinaire, la réaction de Saytzeff. Ce procédé est, par contre, à déconseiller avec l'aluminium, dans le cas d'halogénures peu réactifs, car nous verrons plus loin qu'il favorise la réduction duplicative des cétones.

Résultats expérimentaux. — Bromure d'allyle. — Les alcools allylés se préparent ordinairement par action du dérivé carbonylé sur le magnésien, au sein de l'éther anhydre. Rappelons que la préparation de ce magnésien exige une forte dilution, un grand excès de magnésium et des conditions très strictes de température afin d'obtenir des rendements convenables ⁽³⁾ ⁽¹¹⁸⁾. Ces alcools peuvent également être obtenus par action simultanée d'un halogénure d'allyle et d'un dérivé carbonylé sur des copeaux de magnésium, dans l'éther ; dans le cas des cétones aliphatiques, les rendements sont inférieurs à 50 p. 100 ^(118 bis) ^(118 ter). Notre méthode, par contre, a donné des rendements excellents, tout en ne nécessitant aucune précaution spéciale. Avec la méthylpropylcétone, nous avons obtenu le méthyl-4 heptène-1 ol-4 : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$ ^(118 bis).

$E = 95^\circ/100 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4389$; $d_4^{20} = 0,839$. $\text{RM}_{\text{th}} = 40,19$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 40,12$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,03 ; H, 12,35. — *Calc.* : C, 75,0 ; H, 12,50.

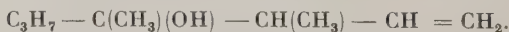
Spectre infra-rouge : 3350 cm^{-1} (— OH) ; 1645 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 910 cm^{-1} (— $\text{CH} = \text{CH}_2$).

Rendement : 78-80 p. 100.

Dans l'éther, la réaction de Saytzeff, à l'aide du magnésium, ne nous a donné qu'un rendement de 53 p. 100 en alcool (Jaworski ^(118 bis)) indique 47 p. 100).

Bromo-1 butène-2 et bromo-3 butène-1. — La préparation du magnésien demande beaucoup de précautions ⁽³⁾ et Gaudemar ⁽¹¹⁹⁾ a montré par spectrographie infra-rouge que, partant de l'un ou de l'autre de ces halogénures, la structure du magnésien est celle correspondant à l'halogénure primaire ; ceci a été récemment confirmé par le spectre de résonance magnétique nucléaire ⁽¹²⁰⁾. De plus, avec les dérivés carbonylés, il se produit exclusivement une addition sur l'atome de carbone secondaire du système allylique.

Dans le furanne, partant de l'halogénure primaire ou de l'halogénure secondaire, nous avons uniquement obtenu le diméthyl-3,4 heptène-1 ol-4, avec des rendements de 70 p. 100 :



⁽¹¹⁸⁾ *Organic Syntheses*, vol. 36, p. 62.

^(118 bis) JAWORSKI, *Ber.*, 1909, 42, 435.

^(118 ter) MILAS et MCALEVY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 580 (voir dans...).

⁽¹¹⁹⁾ M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1475.

⁽¹²⁰⁾ J. E. NORDLANDER, W. G. YOUNG et J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 464.

$E = 105^{\circ}/98 \text{ mm}$; $n_D^{21} = 1,4470$; $d_4^{21} = 0,853$. $RM_{th} = 44,8$.
 $RM_{exp} = 44,5$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,33 ; H, 12,86. — Calc. : C, 76,1 ; H, 12,68.

Spectre infra-rouge : 3380 cm^{-1} (—OH) ; 1642 cm^{-1} , 1005 cm^{-1} , 910 cm^{-1} (—CH = CH₂).

Bromure de cinnamyle. — Le magnésien s'obtient très difficilement dans l'éther ⁽¹²¹⁾ et la condensation avec les dérivés carbonylés donne uniquement le composé d'addition sur le carbone secondaire.

Selon notre méthode, sans autre précaution spéciale que de maintenir la température entre 0° et 5° C, nous avons obtenu le phényl-3-méthyl-2-pentène-4-ol-2 : CH₂ = CH-CH(C₆H₅)-C-(OH)(CH₃)₂.

$E = 120^{\circ}/16 \text{ mm}$; $n_D^{19} = 1,5272$; $d_4^{21} = 0,980$. $RM_{th} = 55,07$.
 $RM_{exp} = 55,13$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,85 ; H, 9,38. — Calc. : C, 81,82 ; H, 9,09.

Spectre infra-rouge : 3400 cm^{-1} (—OH) ; 1642 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 915 cm^{-1} (—CH = CH₂) ; 1600 cm^{-1} (—C₆H₅).

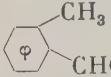
Rendement : 65 p. 100.

La distillation laisse un résidu brunâtre assez important mais dans lequel nous n'avons pu mettre en évidence la présence de produits de doublement.

Dans l'éther, une réaction menée dans des conditions identiques à celles de l'expérience ci-dessus, nous a fourni l'alcool avec un rendement de 9 p. 100 et les produits de doublement ($E = 120^{\circ}$ - $140^{\circ}/0,05 \text{ mm}$), avec un rendement de 52 p. 100.

Bromo-2-pentène-3. — La réaction débute facilement, mais, malgré toutes les précautions prises, cet halogénure libère des traces de BrH, ce qui entraîne la résinification immédiate du furanne.

Bromure de benzyle. — En série benzylique, les magnésiens se forment bien, mais ils peuvent donner des réactions anormales : divers

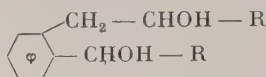
auteurs ⁽¹²²⁾ ⁽¹²³⁾ ont montré que l'obtention de  ne se produisait que dans le cas de l'aldéhyde formique (R = H), mais

⁽¹²¹⁾ R. H. DEWOLFE, D. E. JOHNSON, R. I. WAGNER et W. G. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4798.

⁽¹²²⁾ M. Tiffeneau et R. Delange, *C. R.*, 1903, **137**, 573.

⁽¹²³⁾ S. Siegel et W. M. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3237.

dans le cas des autres dérivés carbonylés (surtout les aldéhydes), on peut obtenir, à côté du produit normal de condensation, le produit :



ce qui fait que les rendements sont, en général, moyens. Nous avons obtenu le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 ⁽¹²⁴⁾ avec un rendement de 72 p. 100 : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$.

$E = 94^\circ/10 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,5240$; $d_4^{20} = 0,993$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 46,2$. $\text{RM}_{\text{th}} = 46,4$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,81 ; H, 9,58. — *Calc.* : C, 80,0 ; H, 9,3.

Spectre infra-rouge : $3\,230 \text{ cm}^{-1}$ (— OH) ; $1\,600 \text{ cm}^{-1}$ (— C_6H_5).

L'oxydation permanganique de cet alcool, effectué à titre de vérification, nous a fourni uniquement de l'acide benzoïque.

Nous n'avons observé dans cette réaction ni formation de produits de doublement, ni réactions anormales.

Bromures α -acétyléniques. — Le bromure de propargyl-magnésium demande, pour sa préparation dans l'éther, des conditions expérimentales assez strictes, car s'il est stable au-dessous de 20°C , par contre, à la température d'ébullition de l'éther, il subit des modifications : d'une part transformation en magnésien du propyne $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{MgBr}$, et d'autre part transformation en un dimagnésien $\text{BrMg} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{MgBr}$ ⁽²⁾.

De plus, les halogénures de propargyle sont très réactifs, et si le bromure de propargyle est à peu près inerte vis-à-vis de son magnésien préparé dans l'éther, cette inertie ne semble pas se maintenir pour certains homologues secondaires ⁽²⁾. Similairement, Zeile et Meyer ⁽¹¹⁶⁾ trouvent préférable de condenser les halogénures de propargyle par l'intermédiaire des organozinciques plutôt qu'à l'aide des magnésiens. Ils opèrent en traitant le mélange halogénure-cétone, par du zinc, dans l'éther. D'autres auteurs ont employé cette méthode, soit en utilisant du zinc activé ⁽¹²⁵⁾, soit en opérant dans des solvants autres que l'éther : tétrahydrofuranne ⁽¹²⁶⁾, mélanges éther-benzène, éther-tétrahydrofuranne ⁽⁹⁾ ; les rendements en alcools varient de 40 à 55 p. 100.

Nous avons préparé selon notre méthode, dans le furanne, les deux alcools suivants :

⁽¹²⁴⁾ V. GRIGNARD, *C. R.*, 1904, **130**, 1324.

⁽¹²⁵⁾ A. MONDON, *Liebigs Annalen*, 1952, **192**, 477.

⁽¹²⁶⁾ L. CROMBIE et A. C. JACKLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1744.

Méthyl-4 heptyne-1 ol-4 : $C_3H_7 - C(OH)(CH_3) - CH_2 - C \equiv CH$.

$E = 100^\circ/90 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4460$; $d_4^{20} = 0,870$. $RM_{th} = 39,60$. $RM_{exp} = 39,56$.

Spectre infra-rouge : $3\,350 \text{ cm}^{-1}$ ($-OH$); $2\,120 \text{ cm}^{-1}$ $3\,260 \text{ cm}^{-1}$ ($-C \equiv CH$); $1\,950 \text{ cm}^{-1}$ (faible bande) ($-CH = C = CH_2$).

Rendement : 70 p. 100.

Nous n'avons pas décelé de méthyl-4 heptyne-2 ol-4, donc, dans cette réaction, à 20° C , il n'y a pas formation de magnésien du propyne.

Diméthyl-3,4 heptyne-1 ol-4 :



$E = 68^\circ/16 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4492$; $d_4^{18} = 0,875$. $RM_{exp} = 42,93$. $RM_{th} = 43,22$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,28; H, 11,59. — Calc. : C, 77,14; H, 11,43.

Spectre infra-rouge : $3\,260 \text{ cm}^{-1}$, $2\,120 \text{ cm}^{-1}$ ($-C \equiv CH$); $3\,400 \text{ cm}^{-1}$ ($-OH$).

Rendement : 85 p. 100.

Nous avons observé la présence d'alcool allénique, dans le premier cas seulement ; certains auteurs, utilisant la méthode au zinc, en obtiennent des quantités notables ⁽¹²⁶⁾ ⁽¹²⁷⁾ et attribuent ce résultat à une transposition propargylique. Gaudemar ⁽²⁾ a repris leurs expériences et a montré que la formation d'alcool allénique est due à une isomérisation de l'alcoolate sous l'action combinée des sels métalliques et de la chaleur. Ce sont vraisemblablement les mêmes causes qui interviennent dans notre cas.

Iodure d'allyle. — L'action de l'iodure d'allyle sur la méthylpropylcétone est rapide et exothermique, il faut refroidir au moyen d'un bain d'eau glacée afin de maintenir la température aux environs de 15° C . La duplication est pratiquement inexistante et les rendements en méthyl-4 heptène-1 ol-4 sont excellents : 85 p. 100, mais la distillation de l'alcool demande des précautions afin d'éviter la déshydratation.

Limites d'utilisation de la méthode. — Puisque la réaction de Würtz est inexistante dans le cas du bromure d'allyle, tout se passe comme si la mobilité de l'halogène était diminuée. Aussi avons-nous cherché à savoir si, dans ces conditions, d'une part les chlorures α -éthyléniques, et d'autre part les bromures à radical saturé ou phénylique donneraient une réaction.

⁽¹²⁷⁾ W. C. CELMER et I. A. SOLOMONS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3430.

1° Action des chlorures. — CHLORURE D'ALLYLE. — La réaction est lente à se produire et plusieurs essais nous ont montré qu'il fallait opérer à reflux du furanne pour obtenir une attaque à peu près complète du magnésium. Nous avons ainsi préparé du méthyl-4 heptène-1 ol-4 avec un rendement au maximum égal à 70 p. 100, une partie de la cétone se transformant en glycol par réduction duplicative : l'un des diastéréoisomères du diméthyl-4,5 octane diol-4,5 ($E = 114^\circ/15$ mm, rendement = 25 p. 100) ⁽¹²⁸⁾.

CHLORURE DE BENZYLE. — Avec le chlorure de benzyle et l'acétone, la réaction est difficile à amorcer et à conduire, car elle se fait avec un retard ; il faut opérer à reflux du furanne, puis chauffer pendant plusieurs heures pour arriver à faire disparaître la majeure partie du magnésium.

Nous avons obtenu, après hydrolyse, un peu de glycol de réduction duplicative de l'acétone ($E = 72^\circ/14$ mm) qui, additionné d'eau, nous fournit l'hydrate de pinacone : $F = 46^\circ$, et le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 avec un rendement de 45 à 50 p. 100.

CHLORURE DE TERTIOBUTYLE. — Nous avons essayé de faire réagir le mélange chlorure de tertiobutyle-aldéhyde butylique, mais en vain.

Nous voyons donc que l'action des chlorures, dans le furanne, est assez difficile. De plus, l'alcool normalement attendu est accompagné du glycol provenant de la réduction duplicative de la cétone.

2° Action des bromures saturés et du bromobenzène. — BROMURE D'ÉTHYLE. — Nous avons obtenu la méthyl-1 éthyl-1 butanol-1 ⁽¹²⁹⁾ avec un rendement de 69 p. 100 : $C_3H_7 - C(OH)(CH_3) - C_2H_5$.

$E = 87^\circ/100$ mm ; $n_D^{20} = 1,4214$; $d_4^{20} = 0,823$. $RM_{th} = 36,0$. $RM_{exp} = 35,8$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,26 ; H, 13,61. — Calc. : C, 72,40 ; H, 13,80.

Spectre infra-rouge : $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ (— OH).

Le résidu est assez important, mais nous n'avons pas pu isoler de produit défini.

BROMURE DE TERTIOBUTYLE. — La réaction entre l'aldéhyde butylique et le bromure de tertiobutyle est très difficile à réaliser ; le début de la réaction est très délicat et il faut opérer à reflux du furanne, puis chauffer pendant plusieurs heures, pour que la réaction se fasse. Mais, même dans ces conditions, le rendement en diméthyl-2,2 hexanol-3 ⁽¹¹¹⁾ est médiocre (30 p. 100) et l'aldéhyde en excès donne un

⁽¹²⁸⁾ BAYER and Co., *Centralblatt*, 1912, **11**, 318.

⁽¹²⁹⁾ FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 1907, **145**, 537.

mélange composé vraisemblablement de produits d'aldolisation et de réduction duplicative (rendement 60 p. 100).

Remarquons que dans le tétrahydrofuranne, l'action de l'acétaldéhyde sur le bromure de tertiobutyl-magnésium donne un rendement de 40 p. 100 en alcool, et que dans l'éther, le rendement de cette réaction est du même ordre (^{129 bis}).

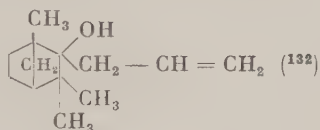
BROMOBENZÈNE. — Malgré l'échec de Ramsden (⁷), nous avons tenté de faire réagir un mélange bromobenzène-cétone, mais nous n'avons obtenu aucune réaction.

En conclusion, la méthode semble donc applicable uniquement au bromure d'éthyle et homologues linéaires.

Cas des cétones encombrées. — Les magnésiens allyliques donnent de bons rendements en produits d'addition avec les cétones encombrées (¹³⁰), ce qui est probablement dû au mécanisme particulier d'addition de ces magnésiens (voir plus loin). Notons que la fenchone, par exemple, donne très difficilement une réaction d'addition avec les magnésiens non allyliques (¹³¹).

Nous avons voulu savoir si la réaction de Saytzeff dans le furanne donnerait des résultats analogues et dans ce but, nous avons étudié l'action du mélange bromure d'allyle-fenchone sur le magnésium.

Dans nos conditions opératoires habituelles, nous avons obtenu l'alcool allylfenchylique :



avec un rendement de 50 p. 100.

$E_{18 \text{ mm}} = 120^0 - 121^0 \text{ C}$; $n_D^{18} = 1,4925$; $d_4^{18} = 0,963$. $RM_{\text{exp}} = 58,5$. $RM_{\text{th}} = 58,9$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,93 ; H, 11,09. — Calc. : C, 80,4, H, 11,34.

Spectre infra-rouge : $3\,500 \text{ cm}^{-1}$ (—OH) ; $1\,645 \text{ cm}^{-1}$, 995 cm^{-1} , 910 cm^{-1} (—CH = CH₂).

Notre méthode donne donc des résultats satisfaisants avec les cétones encombrées.

(^{129 bis}) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1444.

(¹³⁰) K. W. WILSON, J. D. ROBERTS et W. G. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 218, 72.

(¹³¹) J. LEROIDE, *C. R.*, 1909, 128, 1611.

(¹³²) A. SAYTZEFF, *Centralblatt*, 1914, 1, 783.

Utilisation de la méthode pour des composés autres que les dérivés carbonylés. — Nous n'avons envisagé d'appliquer notre méthode qu'à deux cas seulement, celui des nitriles, et celui des amides N,N-disubstitués.

Avec le mélange benzonitrile-dérivé halogéné, l'attaque semble se faire car la majeure partie du magnésium disparaît, mais l'hydrolyse en milieu acide de l'imine formée présente de grandes difficultés, la moindre trace de furanne résiduel provoquant une résinification ; la cétone n'a été obtenue qu'avec un faible rendement :



F = 96°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,3 ; H, 6,03. — *Calc.* : C, 87,8 ; H, 5,69.

L'action du N,N-diméthyl-acétamide sur le bromure de crotyle nous a conduit uniquement à l'alcool tertiaire avec un rendement de 37 p. 100 : $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$.

E = 84°/27 mm ; $n_D^{20} = 1,4657$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,22 ; H, 11,50. — *Calc.* : C, 77,90 ; H, 11,69.

Spectre infra-rouge : 3 400 cm^{-1} (— OH) ; 1 830 cm^{-1} , 1 642 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 920-910 cm^{-1} (— CH = CH₂).

Bien que les rendements soient faibles, ces deux expériences laissent espérer une utilisation de la méthode dans des domaines autres que celui des dérivés carbonylés.

B. Organoaluminiques. — Bromure d'allyle. — Dans le furanne, l'attaque de l'aluminium par le bromure d'allyle seul est encore plus lente que celle du magnésium, mais en menant la réaction selon notre méthode, y compris l'attaque du métal en milieu étheré, nous avons obtenu de bons rendements en alcool.

Le mélange bromure d'allyle-propylméthylcétone nous a conduit au méthyl-4 heptène-1 ol-4 (E = 94°/100 mm) avec un rendement de 80 p. 100.

Bromure de propargyle. — Le mélange bromure de propargyle-acétone nous a permis de préparer le méthyl-2 pentyne-4 ol-2 (E = 76°/120 mm) avec un rendement de 60 p. 100, alors que la méthode de Henbest, utilisant le zinc dans l'éther, ne donne qu'un rendement de 40 p. 100.

REMARQUE. — Le spectre infra-rouge de l'alcool obtenu est exempt de raie allénique.

Bromure de benzyle. — Le bromure de benzyle réagit aussi, en opérant selon la réaction de Saytzeff.

Avec l'acétone, nous avons obtenu le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 ($E = 94^{\circ}/12$ mm, rendement = 40 p. 100) ainsi qu'un peu de pinacone ($E = 100^{\circ}/70$ mm, rendement = 20 p. 100), identifiée aussi par son hydrate. La faiblesse du rendement, la résinification d'une partie de notre solvant et le fait que les aluminiques soient d'excellents catalyseurs de la réaction de Friedel et Crafts, dans laquelle ils favorisent d'ailleurs les polysubstitutions ⁽¹³³⁾, nous incitent à penser que cette dernière réaction intervient aussi.

Avec la méthylpropylcétone, l'attaque de l'aluminium se fait bien et le solvant ne subit pas de résinification partielle. L'alcool attendu se forme avec un rendement convenable, mais il est souillé par le glycol de réduction duplicative qui possède un point d'ébullition assez voisin du sien.

Avec l'aluminium, l'utilisation de notre méthode se limite certainement au cas des bromures α -non saturés, puisque ni les chlorures α -acétyléniques et α -éthyléniques, ni le bromure d'éthyle n'agissent sur l'aluminium dans un solvant comme l'éther ou le tétrahydrofurane.

Nous avons cependant essayé l'action du mélange bromure d'éthyle-propylméthylcétone sur l'aluminium. Nous avons eu la surprise de constater qu'une réaction avait lieu ; après hydrolyse nous n'avons pas obtenu l'alcool normalement attendu, mais le glycol de réduction duplicative de la cétone : l'un des diastéréoisomères du diméthyl-4,5 octane diol-4,5 ⁽¹²⁸⁾ : $C_3H_7 - C(OH)(CH_3) - C(OH)(CH_3) - C_3H_7$.

$E = 114^{\circ}/15$ mm. $F = 92^{\circ}-94^{\circ}$ C (à partir de l'éther de pétrole).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,78 ; H, 12,77. — Calc. : C, 69,0 ; H, 12,60.

Spectre infra-rouge : $3\,400\text{ cm}^{-1}$ (—OH).

Rendement : 73 p. 100.

Application. — Réduction duplicative des dérivés carbonylés à l'aide de l'aluminium ⁽¹³⁴⁾.

Le rendement élevé obtenu dans l'expérience précédente nous a amenée à étudier la réduction duplicative des dérivés carbonylés.

Nous avons d'abord montré que le rendement en glycol α est amélioré si, au lieu d'utiliser l'amalgame d'aluminium (méthode classique), on emploie l'aluminium préalablement attaqué, au sein de l'éther anhydre par 1/100 de molécule de bromure d'allyle (ou de

⁽¹³³⁾ L. GROIZELEAU, *C. R.*, 1957, **246**, 1223.

⁽¹³⁴⁾ L. MIGINAC-GROIZELEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 848.

propargyle). En effet, dans le cas de la méthylpropylcétone, la méthode classique ⁽¹³⁵⁾ (aluminium amalgamé à l'aide du chlorure mercurique, solvant : benzène) n'a donné qu'un rendement de 52 p. 100, alors que le rendement dans le benzène, selon notre méthode, est de 69 p. 100.

Nous avons effectué ensuite nos expériences dans différents solvants. Pour la méthylpropylcétone, les rendements en diméthyl-4,5 octane diol 4-5, identifié par ses constantes physiques et l'analyse, sont de : 64 p. 100 dans l'éther, 69 p. 100 dans le benzène, 70-73 p. 100 dans le furanne.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 500 cm³ à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, 9 g d'aluminium (1/3 at.g) sont soumis à l'attaque de 1 cm³ de bromure d'allyle (ou de propargyle), au sein de l'éther anhydre et en présence de 0,5 g de chlorure mercurique. Lorsque cette réaction est calmée, l'éther est siphonné et remplacé par 50 cm³ de solvant (benzène ou furanne). Une molécule-gramme de dérivé carbonylé dissous dans 300 cm³ de solvant est alors ajoutée goutte à goutte, l'introduction dure environ 2 heures. La réaction est faiblement exothermique. L'agitation est ensuite maintenue pendant 2 ou 3 heures.

Après hydrolyse et les traitements usuels d'extraction, le glycol est distillé sous pression réduite.

Le remplacement de l'aluminium par le magnésium, dans le nouveau procédé décrit ci-dessus, ne semble pas apporter une amélioration sensible à la méthode utilisant le magnésium amalgamé.

Ces expériences nous montrent, d'une part, que le rendement est amélioré en employant ce nouveau mode opératoire, et d'autre part qu'il est d'autant meilleur que la « basicité » du solvant est plus faible.

Conclusion des expériences dans le furanne.

Dans le furanne, la mobilité de l'halogène des halogénures, α -éthyléniques et α -acétyléniques, est diminuée : les bromures ne donnent ni réaction de Würtz concurrente, ni réaction de Würtz consécutive dans le cas du magnésium, et les chlorures prennent part difficilement à la réaction de Saytzeff.

Au contraire, le furanne favorise les réactions des dérivés carbonylés : il favorise un peu la réduction duplicative des cétones mais, surtout, il accélère la réaction de Saytzeff tout en améliorant le ren-

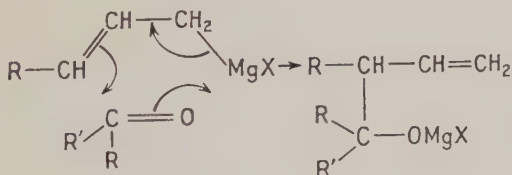
(135) HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1906, **25**, 206.

dement en alcool. Nous avons en effet observé des rendements supérieurs à ceux généralement obtenus, soit par synthèse magnésienne dans l'éther, soit par réaction de Saytzeff, avec du zinc, dans l'éther ou les mélanges éther-benzène, éther-tétrahydrofuranne.

Nous n'avons pas observé de réactions de réduction ou d'énolisation au cours de nos expériences, ce qui confirme les résultats de Lewis et Whright ⁽⁵⁾, à savoir que dans un solvant moins basique que l'éther (l'anisole, par exemple), les réactions anormales sont pratiquement supprimées.

Si le rendement excellent de la réduction duplicative au moyen de l'aluminium est dû pour une large part au procédé de démarrage, par contre, le très bon rendement de la réaction de Saytzeff et l'absence de réaction de Würtz doivent être attribuées à la faible « basicité » du furanne.

Enfin, ces expériences nous ont montré que le mécanisme de la réaction de Saytzeff dans le cas des halogénures allyliques doit être analogue à celui de l'action des magnésiens allyliques sur les dérivés carbonylés, qui peut s'expliquer par un transfert électronique circulaire ⁽¹³⁶⁾ :



En effet, dans le cas des bromures de crotyle ou de cinnamyle, nous avons obtenu uniquement l'alcool correspondant à une addition sur le pôle secondaire du système allylique et le fait que la réaction avec une cétone encombrée nous a donné des résultats satisfaisants apporte une confirmation de cette analogie.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats nouveaux apportés par ce travail peuvent être résumés ainsi :

1° Extension du domaine d'utilisation des aluminiques non saturés : ils agissent sur les quinones, l'orthoformiate d'éthyle, l'éther-oxyde α - β -dibromé, l'aniline ;

2° Mise en évidence de l'influence de la « basicité » du solvant dans la formation et les réactions des organomagnésiens. Ceci nous

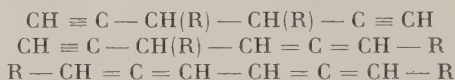
⁽¹³⁶⁾ *Chemical Reviews*, 1956, 875.

a permis d'obtenir, avec un halogénure α -éthylénique ou α -acétylénique, ou bien une réaction de Würtz ou bien une formation exclusive de magnésiens, lesquels peuvent être alors condensés avec les dérivés carbonylés, généralement avec de bons rendements. Les aluminiques sont, tout au moins dans le domaine de « basicité » étudié, peu sensibles à la basicité du solvant puisqu'ils ne donnent pas de duplication de Würtz dans le tétrahydrofuranne et qu'ils agissent sur les dérivés carbonylés avec de bons rendements dans tous les solvants ;

3° L'étude du comportement des halogénures α -éthyléniques et α -acétyléniques dans divers solvants nous a permis :

a) d'obtenir de bons rendements en carbures, par action d'un halogénure sur un magnésien ; de préparer des carbures alléniques et acétyléniques que l'on peut séparer facilement ;

b) de montrer que la duplication des bromures α -acétyléniques par le magnésium, dans le tétrahydrofuranne, engendre les trois isomères :



et de permettre la préparation, avec de bons rendements, des carbures biacétyléniques, en particulier le bipropargyle ;

c) de montrer que le tétrahydropyranne convient comme solvant de préparation des aluminiques, mais qu'il favorise la réaction de Würtz avec le magnésium ;

d) d'employer avec succès le γ -dihydropyranne et le furanne comme solvant dans la formation et les réactions des organo-métalliques ;

e) d'apporter une amélioration sensible à la réaction de Saytzeff classique en opérant dans le furanne, avec du magnésium ou de l'aluminium. Nous avons obtenu, avec de bons rendements, des alcools difficiles à obtenir par la synthèse magnésienne classique ;

f) d'améliorer le rendement de la réduction duplicative des dérivés carbonylés saturés.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude en spectrographie infra-rouge
des liaisons carbone-azote.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 novembre 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

